



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Dissertação de Mestrado

**Mecanismo de autorreparo assistido por pressão para epóxi
contendo partículas de poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA)**

Carlos Gomes de Moura Filho

**Orientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Carolina Burgos Costa**

Novembro 2021

Natal – RN



Carlos Gomes de Moura Filho

Mecanismo de autorreparo assistido por pressão para epóxi contendo partículas de poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA)

Qualificação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como pré-requisito para a obtenção de Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo
Coorientadora: Prof^a. Dra. Maria Carolina Burgos Costa

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo
(Universidade Federal do Rio Grande do Norte)

Coorientadora: Prof^a. Dra. Maria Carolina Burgos Costa
(Universidade Federal do Rio Grande do Norte)

Dr. Felipe Pedro da Costa Gomes
(Universidade Federal do Rio Grande do Norte)

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Moura Filho, Carlos Gomes de.

Mecanismo de autorreparo assistido por pressão para epóxi contendo partículas de poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) / Carlos Gomes de Moura Filho. - 2021.
83 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2021.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo.

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Carolina Burgos Costa.

1. Autorreparo intrínseco - Dissertação. 2. Ciclos alternativos - Dissertação. 3. Resinas epóxi - Dissertação. 4. Agente de cura imiscível - Dissertação. 5. Termoplástico - Dissertação. I. Melo, José Daniel Diniz. II. Costa, Maria Carolina Burgos. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 678.686

Elaborado por Ana Cristina Cavalcanti Tinôco - CRB-15/262

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos professores – orientador e coorientadora, respectivamente - Dr. José Daniel Diniz Melo e Dr^a Maria Carolina Burgos Costa - pelas orientações, conselhos e compartilhamento de informações correlacionadas a pesquisa supracitada. Agradeço ao Dr. Felipe Pedro da Costa Gomes por toda contribuição, ideias e compartilhamento de informações. Também gostaria de agradecer a professora Dr^a Ana Paula Cysne Barbosa pela recepção e orientações iniciais referentes a este trabalho de pesquisa. Ao professor Dr. Evans Paiva da Costa Ferreira pelo conhecimento e experiência compartilhada na área de materiais compósitos. Agradeço aos técnicos da UFRN – especialmente técnicos do DEMat - pela hombridade, conhecimentos e disponibilidade no desenvolvimento das análises relativas à pesquisa referida. Agradeço aos amigos do Laboratório de Compósitos e parceiros das disciplinas do mestrado do PPGCEM – especialmente ao amigo Igor Araújo de Carvalho e a amiga Bruna Silva. Agradeço aos IC's que cooperaram neste trabalho de maneira massiva – principalmente ao IC Diego José Cavalcanti Potêncio. Agradeço a CAPES pela oportunidade dada para o desenvolvimento e contribuição com a pesquisa do Brasil – bem como ao CNPq. Em segundo lugar, agradeço a Kompazo Saúde e Serviços Hospitalares LTDA pelo empréstimo da pinça específica para limpeza do material termoplástico a ser utilizado. Agradeço, também, a Vestas Wind Systems A/S (Maycon Souza) pelo incentivo na pesquisa e pela inspiração provocada no potencial de inserção de tecnologias de autorreparo de compósitos poliméricos no mercado de pás eólicas.

Terceiro, não menos importante, agradeço em especial aos meus avós maternos e paternos – em especial a minha avó materna Cleonice Dias de Almeida (*in memoriam*) por ter sido uma mulher à frente de seu tempo – me inspirando pela busca diária do aprimoramento pessoal, intelectual e humano. Agradeço aos meus pais Carlos Gomes de Moura e Magnólia Dias de Almeida por todo o suporte, dedicação e amor. Agradeço aos amigos familiares. Agradeço a Clarissa, Helena, Minervino, Angélica e Cora.

Dedico este trabalho aos
meus familiares por todo o apoio e suporte.

RESUMO

Materiais com capacidade de autorreparo oferecem um grande potencial para melhorar a vida útil e a confiabilidade à longo prazo em muitas aplicações. Poli (ácido etileno-co-metacrílico) (EMAA) tem sido estudado como agente de reparo para polímeros termofixos e a formação de bolhas tem sido descrita como um mecanismo assistido por pressão capaz de direcionar o termoplástico fundido para o plano da trinca, promovendo assim, o reparo. Este estudo investigou os efeitos de temperatura, tempo e tamanho de partícula de EMMA como parâmetros relacionados ao mecanismo de autorreparo. Foram considerados tamanhos de partículas de EMMA maiores que 355 μm e entre 125 μm e 355 μm e temperaturas de 130 °C, 155 °C e 180°C. Análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para investigar as propriedades térmicas e a degradação do material. Testes de índice de fluidez (MFR) também foram realizados no EMAA. Microscopia de estágio a quente foi utilizada para investigar a dinâmica de formação de bolhas resultante de reações de condensação entre o EMAA e o epóxi. Os resultados foram comparados com aqueles observados com EMAA em um substrato de vidro. A análise térmica não mostrou degradação do EMAA e do epóxi nas temperaturas consideradas para o processo de autorreparo. Os resultados indicam que o número de bolhas aumentou com o tempo, independente da temperatura e do tamanho de partícula para o EMAA nos substratos de epóxi ou vidro. Em seguida, o número de bolhas diminuiu com o tempo para o EMAA no substrato de vidro, independentemente da temperatura e do tamanho da partícula. O colapso das bolhas não foi observado no substrato de epóxi para os tempos de ensaio avaliados. Em última análise, os resultados sugerem que os ciclos de autorreparo utilizando partículas menores nas temperaturas de 180 °C e tempo de processo suficiente para consumir os grupos funcionais reativos disponíveis, são parâmetros que favorecem o mecanismo de autorreparo assistido por pressão com um possível e subsequente colapso das bolhas formadas.

Palavras-chave: Autorreparo intrínseco, ciclos alternativos, resinas epóxi, agente de cura imiscível, termoplástico.

ABSTRACT

Materials with self-healing capability offer great potential to improve life and long-term reliability in many applications. Poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) has been studied as repair agent for thermosetting polymers and the formation of bubbles has been described as a pressure delivery mechanism to push the molten thermoplastic into the crack plane, thus promoting healing. This study investigates the effects of temperature, time, and particle size of EMMA particles as parameters related to the self-healing mechanism. EMMA particle sizes larger than 355 μm and between 125 μm and 355 μm and temperatures of 130 $^{\circ}\text{C}$, 155 $^{\circ}\text{C}$, and 180 $^{\circ}\text{C}$ were considered. Thermogravimetric analyses (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed to investigate thermal properties and material degradation. Melt Flow Rate (MFR) tests were also performed on EMAA. Hot stage microscopy was used to investigate the dynamics of bubble formation resulting from condensation reactions between EMAA and epoxy. The results were compared with those observed using EMAA on a glass substrate. Thermal analysis showed no degradation of EMAA and epoxy at the temperatures considered for the healing process. The results indicate that the number of bubbles increased with time, irrespective of temperature and particle size for EMAA on epoxy or glass substrate. Then, the number of bubbles decreased with time for EMAA on the glass substrate, regardless of temperature and particle size. The collapse of bubbles was not observed in epoxy substrate for the processing times evaluated. Ultimately, the results suggest that self-healing cycles using smaller particles at a temperature of 180 $^{\circ}\text{C}$ and processing times enough to consume reactional functional groups available are parameters that may favor the pressure delivery mechanism with a subsequent collapse of bubbles.

Keywords: Intrinsic self-healing, alternative cycles, epoxy resins, immiscible healing agent, thermoplastic.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Epóxi.....	5
3.2 Autorreparo aplicado aos materiais compósitos	7
3.2.1 Eficiência do autorreparo.....	7
3.3 Mecanismos de autorreparo	8
3.4 O poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) como agente de reparo.....	13
3.5 Interações químicas existentes entre o EMAA e resinas epóxi	19
4 ARTIGO: Pressure delivery mechanism for self-healing of epoxy with embedded polyethylene-co-methacrylic acid (EMAA) particles	31
4.1 Introduction.....	33
4.2 Experimental	34
4.2.1 Materials	34
4.2.2 Melt Flow Rate (MFR) analysis	34
4.2.3 Thermal analyses	34
4.2.4 Hot stage microscopy	35
4.3 Results and discussion	36
4.3.1 Melt Flow Rate (MFR) analysis	36
4.3.2 Thermal analyses	38
4.3.3 Hot-stage microscopy	42
4.4 Conclusions.....	58
5 CONCLUSÕES	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Airbus A350 XWB – Aeronave com uma porcentagem superior a 50% do peso vazio composta por materiais compósitos [5].	2
Figura 3-2: Avaliação da eficiência do autorreparo pela comparação da mudança entre a função do material virgem e reparado [23].	8
Figura 3-3: (a) sistema baseado em microcápsulas; (b) sistema vascular; (c) mecanismo intrínseco [30].	9
Figura 3-4: Sequência explicativa do mecanismo de autorreparo por meio da utilização de microcápsulas [25].	10
Figura 3-5: Composição do mecanismo de autorreparo vascular pela inserção de agentes de reparo no interior de fibras ocas [22].	10
Figura 3-6: Representação esquemática da diferença entre os mecanismos de autorreparo intrínsecos e extrínsecos [32].	11
Figura 3-7: Autorreparo intrínseco via (a) Ligações reversíveis; (b) emaranhamento das ligações; (c) autorreparo não covalente [32].	12
Figura 3-8: Estrutura do poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) [41].	14
Figura 3-9: Diagrama esquemático do conceito de revestimento compósito de polímero SMASH incorporado com fibras PCL “ <i>electrospun</i> ” [44].	15
Figura 3-10: (a) Autorreparo do material serrado (Reac-a-Seal) (sentido horário de análise iniciando pela imagem superior esquerda); (b) Filmes de EMAA após punção – sendo parte ‘a’ um filme reparado, parte ‘b’ material não reparado e ‘c’ fratura frágil do EMAA 925 [16].	16
Figura 3-11: DSC das amostras no local e fora do local da punção/perfuração [16].	17
Figura 3-12: Imagens de microscopia óptica (MO) de compósitos multicamadas baseados em Nucrel® e Surlyn® reforçados com microfibras PLA obtidas por eletrofiação [45].	19
Figura 3-13: Diagrama esquemático da reação DGEBA - TETA mostrando (II) hidroxil, (III) amina terciária, (IV) amina secundária e (V) grupos éter incorporados na rede de polímeros da resina epóxi de reparo [74].	20
Figura 3-14: (a) Espectros de FTIR de EMAA envelhecida, EMAA exposta à mistura DGEBA-TETA a 50 °C (EDT-50) e EMAA exposta à mistura DGEBA-TETA a 150 °C (EDT-	

150); (b) Espectros de FTIR de EMAA envelhecida, EMAA exposta a DGEBA a 150 °C (ED-150) e EMAA exposta a TETA a 150 °C (ET-150) [15].	21
Figura 3-15: Curvas DSC das diferentes resinas e agentes de reparo que ilustram as transições térmicas (pontos de fusão para termoplásticos e temperatura de transição vítrea para a epóxi amina curada) nos monômeros e sistemas misturados usados [14].	23
Figura 3-16: Impacto dos agentes de reparo combinados EMAA / epóxi na recuperação de carga SENB após quatro eventos de reparo [14].	24
Figura 3-17: Representação esquemática da interfase quimicamente interconectada entre partículas de epóxi e EMAA. Partículas $\leq 125 \mu\text{m}$ em epóxi, com mais área interfacial por unidade de volume, b partículas $\leq 425 \mu\text{m}$ em epóxi, com menos área interfacial por unidade de volume [46].	26
Figura 3-18: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando a dispersão de EMAA em epóxi. As setas pretas indicam partículas EMAA [46].	27
Figura 3-19: Curvas DSC mostrando a taxa de conversão versus tempo durante a cura isotérmica para epóxi e epóxi modificado com termoplástico: um epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 125 \mu\text{m}$ a 80 °C b epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 425 \mu\text{m}$ a 80 °C epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 125 \mu\text{m}$ a 100 °C d epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 425 \mu\text{m}$ a 100 °C e epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 125 \mu\text{m}$ a 120 °C f epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 425 \mu\text{m}$ a 120 °C [46].	28
Figura 3-20: FTIR espectros na análise do EMAA e epóxi modificado com EMAA a $\geq 125 \mu\text{m}$ e b $\geq 425 \mu\text{m}$ [46].	29
Figure 4-1: Hot stage microscopy apparatus.	36
Figure 4-2: Comparative graphical analysis of the methods used to model the EMAA melt flow rate (MFR) vs. temperature.	37
Figure 4-3: Thermogravimetric curve and its first derivative (TG and DTG) for the EMAA.	39
Figure 4-4: Differential scanning calorimetry (DSC) analysis for the EMAA.	40
Figure 4-5: Thermogravimetric curve and its first derivative (TG and DTG) for the cured epoxy.	40
Figure 4-6: Differential scanning calorimetry (DSC) for the cured epoxy.	41
Figure 4-7: Bubble formation process: EMAA – $\geq 355 \mu\text{m}$ on glass substrate. T1 = 130 °C: A1: 3.0 min, B1: 24 min, C1: 41.8 min; T2 = 155 °C: A2: 2.8 min, B2: 21.6 min, C2: 40.4 min; T3 = 180 °C: A3: 1.6 min, B3: 8 min, C3: 14.4 min.	42

Figure 4-8: Bubble formation process: EMAA – $\geq 125 \mu\text{m}$ on glass substrate.
T1 = 130 °C: A1: 1.9 min, B1: 21.8 min, C1: 41.8 min; T2 = 155 °C: A2: 1.55 min, B2: 17.8 min, C2: 34.1 min; T3 = 180 °C: A3: 1.4 min, B3: 11 min, C3: 14.4 min.43

Figure 4-9: Normalized number of bubbles with time to the EMAA/glass substrate. Temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C were tested with a particle size of $\geq 355 \mu\text{m}$44

Figure 4-10: Normalized number of bubbles with time to the EMAA/glass substrate. Temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C were tested with a particle size of $\geq 125 \mu\text{m}$44

Figure 4-11: Bubble formation process: EMAA – $355 \mu\text{m}$ on epoxy substrate.
T1 = 130 °C: A1: 4.5 min, B1: 22 min, C1: 45 min; T2 = 155 °C: A2: 5.4 min, B2: 22 min, C2: 45 min; T3 = 180 °C: A3: 2.8 min, B3: 10 min, C3: 20 min..48

Figure 4-12: Normalized number of bubbles observed over time for temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C for EMAA/epoxy substrate for an EMAA granulometry average of $355 \mu\text{m}$49

Figure 4-13: The number of bubbles to an EMAA/epoxy substrate. Number of bubbles increases with time until a maximum number of bubbles. After that, the coalescence process starts.50

Figure 4-14: Total observed times relative to the normalized times for maximum number of bubbles at temperatures of 180 °C, 155 °C and 130 °C (EMAA/epoxy substrate – $355 \mu\text{m}$).51

Figure 4-15: Bubble formation process: EMAA – $125 \mu\text{m}$ on epoxy substrate.
T1 = 130 °C: A1: 5.0 min, B1: 22 min, C1: 45 min; T2 = 155 °C: A2: 3.2 min, B2: 22 min, C2: 45 min; T3 = 180 °C: A3: 3.2 min, B3: 10 min, C3: 20 min.52

Figure 4-16: Normalized number of bubbles observed over time for temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C for EMAA/epoxy substrate for an EMAA granulometry average of $125 \mu\text{m}$53

Figure 4-17: Diffusion process between ionomeric three-phase structure and water content bubbles. A) and B) There are functional reactive groups available and water content coalesces. C) Functional reactive groups are consumed and there is a water diffusion process throughout amorphous regions of EMAA.55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Exemplos da classificação de agentes de cura de acordo com suas estruturas químicas, características e aplicações [19–21].	6
Tabela 3-2: Medida da eficiência de autorreparo (η) de três tipos distintos de materiais, ensaios e ciclos de autorreparo [6].	8
Table 4-1: Modeling used in MFI tests analysis.	38
Table 4-2: Bubbles observation for EMAA on glass substrate.	43
Table 4-3: Initial sintering time the EMAA on glass substrate.	44
Table 4-4: Bubbles formation to EMAA/ epoxy substrate.	49
Table 4-5: Initial sintering time the EMAA/epoxy substrate.	50

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Letras Romanas

- b (Eq. 6-1) - Constante (método *Simple Exponent*)
E (Tab. 4-1) - Módulo de elasticidade
E (Eq. 6-2) - Constante (método Arrhenius)
R (Eq. 6-2) - Constante (método Arrhenius)

Letras Gregas

- β - Estado parcial de reparo da resina epóxi aplicada aos materiais pré-impregnados
 ρ - Massa específica
 σ_t - Resistência à tração

Abreviaturas

- 1P5 CP's com partículas $\leq 125 \mu\text{m}$. Peso em massa de resina do EMAA: 5%
1P10 CP's com partículas $\leq 125 \mu\text{m}$. Peso em massa de resina do EMAA: 10%
1P15 CP's com partículas $\leq 125 \mu\text{m}$. Peso em massa de resina do EMAA: 15%
4P4 CP's com partículas $\leq 425 \mu\text{m}$. Peso em massa de resina do EMAA: 5%
4P10 CP's com partículas $\leq 425 \mu\text{m}$. Peso em massa de resina do EMAA: 10%
4P15 CP's com partículas $\leq 425 \mu\text{m}$. Peso em massa de resina do EMAA: 15%
A310 – 200 - Aeronave Airbus (1982)
A310 – 300 – Aeronave Airbus com tanques adicionais de combustíveis (1985)
A340 – 600 - Aeronave Airbus com capacidade para 380 passageiros (2001)
A350 XWB - Aeronave Airbus de alta velocidade de cruzeiro (2014)
A380 - Aeronave Airbus de fuselagem larga quadrimotor (2005)
ASTM - *American Society for Testing and Materials*
BDMA - Acelerador benzildimetilamina
CP - Corpos de prova
CBT - *Corrected Beam Theory*
CFRP - Polímeros Reforçados com Fibra de Carbono
DA - Reações Diels-Alder

DDM -	Amina aromática Diamino-difenilmetano
DGEBA -	Éter de diglicidil de bisfenol A
DMTA -	Análise Termodinâmico-Mecânica
DSC -	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG -	Termogravimetria Derivada
EMA -	Poli (etileno-acrilato de metila)
EMAA -	Poli (etileno-co-ácido-metacrílico)
EMAA-LO	EMAA com baixa massa molar
EMAA-HI	EMAA com alta massa molar
EMAA-LO-MIM	EMAA com baixa massa molar pré-reagido
EMAA-53	EMAA puro com particulados $\leq 53 \mu\text{m}$
EMAA-LO-53	EMAA de baixa massa molar com particulados $\leq 53 \mu\text{m}$
EMAA-HI-53	EMAA de alta massa molar com particulados $\leq 53 \mu\text{m}$
EMAA-LO-MIM-53	EMAA de baixa massa molar com particulados $\leq 53 \mu\text{m}$ pré-reagido
FTIR -	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
M19.1/M19.6	Resina epóxi formulada Hexcel®
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFR -	<i>Melt mass flow rate</i>
MO -	Microscopia Óptica
PAN -	Poliacrilonitrila
PCL -	Poli (caprolactona)
PLA -	Poli (ácido-lático)
PMU -	Polioximetileno-ureia
PREPREG -	Materiais pré-impregnados
REPN -	Resina multifuncional glidicil éter de novolaca
RTM -	Moldagem por Transferência de Resina
SMS -	<i>Sheet Moulding Compound</i>
TETA -	Trietilenotetramina
TGA -	Análise termogravimétrica
TGMDA -	Resinas tetrafuncionais
TTHM -	Resina multifuncional glidicil de amina trifuncional
VARTM -	Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo

1 INTRODUÇÃO

A utilização de compósitos avançados vem crescendo de maneira significativa nas últimas décadas nos mais variados setores – marítimo, automotivo, setor eólico, industrial, petrolífero e de consumo geral. Os compósitos poliméricos de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono estão entre os mais importantes materiais avançados, em escala global, por apresentarem propriedades específicas $(\frac{E}{\rho}, \frac{\sigma}{\rho})$, que são geralmente superiores aos materiais convencionais, à exemplo do alumínio [1]. De uma maneira geral, os materiais compósitos apresentam vantagens na flexibilidade de aplicações, possibilidade de redução no número de componentes de um projeto, eficiência por meio das propriedades mecânicas específicas elevadas e alta durabilidade [2].

A natureza frágil das fibras de carbono combinada com a baixa tenacidade dos polímeros termofixos, usados como matriz, além das características da interface fibra/matriz, tornam o compósito sensível a cargas dinâmicas que produzam danos no material. As propriedades das fases constituintes e da interface fibra/matriz são, portanto, essenciais para a definição das propriedades dos compósitos, de acordo com a aplicação a ser executada. Somado a isto, os materiais compósitos reforçados com fibras orientadas apresentam anisotropia e mecanismos de falha complexos que dificultam a sua previsão e precisam ser considerados nos projetos de componentes estruturais [3].

As aeronaves mais modernas utilizam compósitos poliméricos avançados em vários dos seus componentes estruturais, que podem representar mais da metade do peso vazio [4]. Isso gera uma economia de combustível significativa por meio das propriedades mecânicas específicas deste tipo de material, pois os componentes fabricados em fibra de carbono são mais leves e mais resistentes. A empresa Airbus, por exemplo, já utilizava compósitos avançados no A310-200 em 1983 (freios a ar e leme feitos de CFRP sanduíche). Anos depois, o A310-300 foi projetado com o estabilizador vertical em CFRP monolítico. No A320, materiais de fibra de carbono foram usados em abas, ailerons, spoilers e nos estabilizadores vertical e horizontal da cauda. A Figura 1-1 mostra a inserção dos materiais compósitos avançados na aeronave Airbus A350 XWB.



Figura 1-1: Airbus A350 XWB – Aeronave com uma porcentagem superior a 50% do peso vazio composta por materiais compósitos [5].

Com o desenvolvimento constante dos materiais compósitos avançados, somado às dificuldades de previsão de falhas neste tipo de material, fazem-se necessários investimentos em planos de manutenção estruturados. Porém, as tecnologias de reparo destes materiais ainda apresentam limitações específicas. Danos relacionados à exposição ao calor, radiação ultravioleta, condições higroscópicas, solicitações mecânicas, defeitos de manufatura, podem levar ao surgimento de microtrincas no material com difícil detecção visual [6].

Técnicas como emissão acústica e resistência elétrica permitem monitoramento contínuo relativo à detecção de danos e avaliação da necessidade de intervenção, reduzindo assim o tempo e o custo associado com programas de inspeção de componentes estruturais. Com estas técnicas é possível detectar, localizar, diferenciar e quantificar os danos. Contudo, cada técnica apresenta limitações. A emissão acústica, por exemplo, é incapaz de detectar defeitos estáticos (sem crescimento ou movimentação) e os sinais de emissão acústica são sensíveis aos ruídos que excedem o limite de detecção. Com isso, acima de certo nível de ruído, estes testes não são adequados [7].

Técnicas de “*patch repair*”, “*scarf repair*” e “*step repair*” que utilizam kits de reparo com cobertores de aquecimento, sacos a vácuo, termopares, tecido de carbono seco e resina são exemplos de métodos de reparo desenvolvidos nos últimos tempos. Esses reparos necessitam de paradas para manutenção, o que resulta em queda de produtividade, geração de custos associados, além de riscos de acidentes [8].

O conceito de materiais inteligentes é inspirado em sistemas biológicos e a utilização de materiais com autorreparo é uma alternativa que supre as demandas e limitações existentes nas tecnologias atuais. Os mecanismos de autorreparo podem contribuir para o atendimento dos requisitos de segurança, longevidade, autossuficiência e redução nos custos de monitoramento ativo e de reparo externo dos componentes estruturais [9]. O autorreparo pode ser definido como a capacidade incorporada de um material recuperar sua funcionalidade após um dano.

Esta recuperação pode ser autônoma ou com aplicação de um estímulo específico, como calor ou radiação.

O estudo do autorreparo é uma alternativa aos métodos tradicionais de reparo, manutenção e inspeções de componentes compósitos estruturais. Aprimorar essa tecnologia poderá resultar no desenvolvimento de processos mais eficientes de reparo para aplicações no mercado tecnológico. Vários estudos publicados na literatura apontam para o potencial do EMAA como material de reparo de compósitos poliméricos de matriz polimérica termofixa [10].

Todavia, a utilização do EMAA como agente de reparo ainda precisa ser melhor investigada. Estudos têm demonstrado que a técnica de reparo utilizando esse tipo de agente imiscível de reparo resulta na formação de reações químicas existentes entre o material termoplástico EMAA e a resina epóxi utilizada [11]. Quando utilizadas técnicas de reparo com elevação de temperatura, bolhas poderão surgir e, em caso de o material apresentar danos, um mecanismo denominado “*pressure delivery*” irá fazer com que esse material flua preenchendo as trincas presentes e promovendo o reparo [12–17]. Esse mecanismo de formação de bolhas pode ser indesejável para compósitos poliméricos, devido aos seus efeitos prejudiciais às propriedades mecânicas do material. Assim, o mecanismo de formação de bolhas deve estar dormente até que seja ativado para não prejudicar a função primária do material [14]. Portanto, o processo de formação dessas bolhas, as reações que surgem entre o EMAA e a resina epóxi, bem como a influência de parâmetros como temperatura e tamanho de partículas na formação dessas bolhas – devem ser investigados para avaliação do potencial desse mecanismo de autorreparo em compósitos poliméricos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a influência dos parâmetros de temperatura, tempo e tamanho de partícula na dinâmica de formação e colapso de bolhas em poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) como agente termoplástico de reparo para resinas epóxi.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar o comportamento de fluidez do agente termoplástico de autorreparo EMAA;
- Investigar por meio de análises térmicas as características físicas dos materiais envolvidos nos processos de autorreparo de compósitos de matriz epóxi utilizando o EMAA como agente de reparo;
- Investigar o processo de formação de bolhas e posterior desaparecimento após o ciclo de reparo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Epóxi

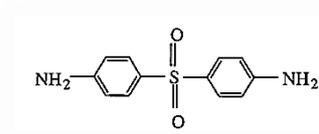
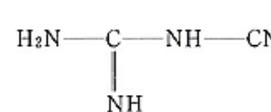
Resinas epóxi são materiais aplicados em larga escala industrial. A inovação tecnológica dessas resinas envolve processos de síntese com características específicas. Grande parte das resinas epóxi depende da reatividade dos grupos epóxidos presentes [18]. Estes materiais são termofixos de alto desempenho contendo pelo menos dois grupos terminais por molécula: grupos oxirano ou etoxilina. As resinas epóxidas mais utilizadas possuem na base o diglicil éter de bisfenol A (DGEBA), obtido por meio da sintetização da reação entre a epicloidrina e o bisfenol-A. Estes materiais em escala comercial são misturas de oligômeros com unidades de repetição variando de 0 a 25 e os resultados do processo podem ser resinas líquidas de baixa viscosidade até resinas sólidas.

Há também as resinas multifuncionais REPN, TTHM e TGMDA, que apresentam alta viscosidade em temperatura ambiente ($\eta > 50$ Pa. s) – permitindo obter-se materiais com um grau de reticulação superior às resinas DGEBA, melhorando o desempenho em temperaturas elevadas. Devido as suas propriedades, epóxi é um polímero muito utilizado para manufatura de pré-impregnados em processos industriais relacionados aos setores aeronáuticos e espaciais [19].

Para converter as resinas epóxi em redes tridimensionais infusíveis é necessário o uso de agentes de reticulação/cura. Esses reticuladores, endurecedores ou agentes de cura, como são amplamente conhecidos, promovem reticulação e cura de resinas epóxi. A cura pode ocorrer por homopolimerização iniciada por um agente de cura catalítica ou por uma reação de poliadição/copolimerização com um agente de cura multifuncional [18].

Os tipos de agente de cura a serem utilizados influenciam nos tipos de reações a ocorrer, na cinética da cura, gelação e ciclos de processamento, os quais afetam as propriedades finais do material curado. Os agentes de cura, de maneira geral, podem ser divididos de acordo com uma classificação associada às amins alifáticas e aromáticas, anidridos, poliamidas, imizadol, amins secundárias e terciárias, polimercaptana, agentes de cura latentes e agentes de cura por ação ultravioleta (UV) [20]. Na Tabela 3-1 são mostrados alguns materiais utilizados nos processos de cura dos polímeros.

Tabela 3-1: Exemplos da classificação de agentes de cura de acordo com suas estruturas químicas, características e aplicações [19–21].

ESTRUTURA QUÍMICA	CARACTERÍSTICAS	APLICAÇÕES
$\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$	<p>Tetraetileno triamina (TETA): Amina alifática; 1 - Grande reatividade; 2 - Curto tempo de gel (Tamb); 3 - Tamb = líquidas e voláteis.</p>	<p>Utilizados quando se requer características de rápida cura a temperatura ambiente, baixo custo, baixa viscosidade, boa resistência química e fácil mistura com a resina. Em muitas aplicações são utilizados em conjunto com a resina DGEBA para fabricação de materiais compósitos.</p>
	<p>4,4' Diamino-difenilmetano (DDM): 1 - Amina aromática; 2- Menor reatividade; 3- Temp. de fusão de $\cong 175\text{ }^\circ\text{C}$; 4- Massa hidrogênio ativo $\cong 62$.</p>	<p>Aplicações que exijam longo tempo de utilização durante o processamento; Podem formar estágios de cura parcial com resinas epóxi, sendo adequadas para a manufatura de pré-impregnados.</p>
	<p>Dicyandiamide (DICY) (Agente de cura latente): 1- Estável (Tamb); 2 - Curado rapidamente por calor, luz, pressão e outros; 3 - T_{fusão} $\cong 207 - 210\text{ }^\circ\text{C}$; 3 - Vida útil: 9 - 24 (dissolvido em resina epóxi) / 6 - 12 meses (quando utilizado na forma de pó fino disperso na resina); 4 - T_{cura} $\cong 160 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ (20 - 60 min.); 5 - Muito exotérmico.</p>	<p>Geralmente este tipo de material é utilizado em filmes como tintas, adesivos e laminados; A resina quando curada possui boa aderência e menos propensão ao desenvolvimento de manchas; Tem sido utilizado em adesivos, tintas em pó e em materiais pré-impregnados; porém, requerem utilização de aceleradores devido ao longo tempo de cura.</p>

Ao final do processo de cura, os grupos epóxidos ou os agentes de cura devem estar todos reagidos. A relação estequiométrica entre epóxi e endurecedor influencia a resistência mecânica, o módulo de elasticidade e a transição vítrea do material. O módulo de elasticidade de sistemas epóxidos curados pode variar num intervalo de 2,5 GPa a 6,0 GPa enquanto a

deformação de ruptura varia na faixa de 1 a 6%. A resistência à tração média desses materiais varia em um intervalo de 40 MPa a 90 MPa, enquanto a resistência à compressão pode variar entre 100 MPa e 220 MPa [19].

3.2 Autorreparo aplicado aos materiais compósitos

Nas últimas décadas muitas pesquisas envolvendo mecanismos de autorreparo em materiais vêm sendo desenvolvidas, especialmente nos últimos 20 anos. Estas técnicas de reparo inteligentes aplicadas aos materiais compósitos têm potencial para estender de maneira significativa a vida útil desses materiais. Materiais compósitos autorreparáveis são capazes de recuperar danos por meio de mecanismos de reparação inspirados nos sistemas biológicos, os quais conseguem naturalmente ser reparados [22].

3.2.1 Eficiência do autorreparo

Vários estudos vêm sendo realizados para avaliar a eficiência de autorreparo (η) relativa às propriedades mecânicas dos materiais [23,24]. A eficiência de reparo pode ser calculada de acordo com a Fig. 3-1. Testes mecânicos - flexão, tração, compressão, torção, fadiga – têm sido realizados para determinar as propriedades do material (resistência mecânica, por exemplo) antes e após o autorreparo. Com base nestes dados, a recuperação de determinada propriedade mecânica pode ser aferida [23]. No entanto, mesmo que uma determinada propriedade mecânica se regenere 100%, isso pode não ocorrer com outras propriedades, características estruturais ou mesmo a funcionalidade da estrutura [25].

$$\eta (\%) = 100\% \left(\frac{\textit{Propriedade após o autorreparo}}{\textit{Propriedade anterior ao autorreparo}} \right)$$

Figura 3-1: Definição de eficiência de autorreparo [23].

A Figura 3-2 exemplifica o exposto pela Fig. 3-1. É possível perceber que ao se fazer a divisão entre Δf_{reparo} (reparado) e Δf_0 tem-se uma avaliação entre as propriedades antes e após o ciclo de autorreparo.



Figura 3-2: Avaliação da eficiência do autorreparo pela comparação da mudança entre a função do material virgem e reparado [23].

A Tabela 3-2 exemplifica a inserção de mecanismos de autorreparo com diversos tipos de materiais, ciclos de autorreparo, ensaios mecânicos, parâmetros de mensuração, eficiência máxima e número máximo de ciclos utilizados.

Tabela 3-2: Medida da eficiência de autorreparo (η) de três tipos distintos de materiais, ensaios e ciclos de autorreparo [6].

Material	Ciclo de autorreparo	Ensaio mecânico	Parâmetro mensurado	Eficiência máxima (%)	Número máximo de ciclos	Referência
Blenda epóxi PBE –	130 °C – 1 hora	Modo I	Pico de carga de fratura	77	1	[26]
Compósito carbono/epóxi EMA/EMAA	150 °C – 30 min	Modo I (DCB)	Resistência à fratura	88	1	[27]
EMAA – Epóxi/Amina	150 °C – 30 min	Modo I (SENB)	Pico de carga de fratura	45	4	[14]

3.3 Mecanismos de autorreparo

De uma maneira geral, os mecanismos de autorreparo podem ser divididos em 2 (duas) classes: mecanismo extrínseco e intrínseco. O mecanismo extrínseco, por sua vez, possui ramificações relacionadas com as tecnologias de microencapsulamento (Fig. 3-3 e Fig. 3-4) e microvasculares (Fig. 3-5) – que ocorrem internamente à matriz do sistema, sendo liberados seus conteúdos de reparo com o surgimento das trincas. Por outro lado, os mecanismos intrínsecos envolvem ligações moleculares reversíveis na estrutura do material [28]. Na Fig. 3-4 são mostrados mecanismos de autorreparo baseados em microcápsulas (a) – o agente de

reparo é armazenado em microcápsulas até que sejam rompidas por danos; (b) agentes de reparo armazenados em canais ou fibras ocas até que o dano rompa a vasculatura e libere o agente específico e; (c) funcionalidade latente que desencadeia o autorreparo de danos por meio de reações termicamente reversíveis, ligações de hidrogênio, arranjos ionoméricos ou difusão e emaranhamento molecular [29].

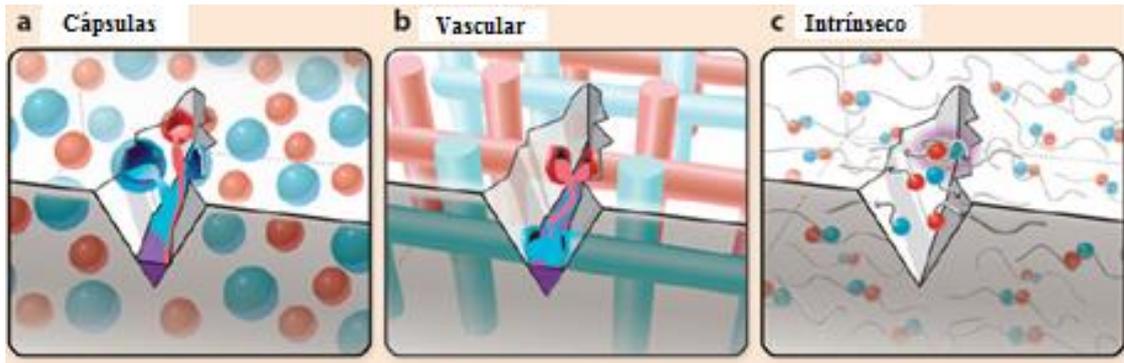


Figura 3-3: (a) sistema baseado em microcápsulas; (b) sistema vascular; (c) mecanismo intrínseco [30].

A Figura 3-3 (a) mostra o mecanismo de autorreparo baseado em cápsulas. Quando as cápsulas são rompidas por danos, o mecanismo de reparo é acionado através da liberação e reação do agente de reparo na região de dano [30]. Neste caso, é possível a realização de apenas um único evento de reparo [25]. A Figura 3-3 (b) identifica o mecanismo vascular, onde o agente de reparo se encontra em uma rede na forma de capilares ou canais ocas que podem ser interconectados de maneira unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). Depois que a rede vascular é danificada e o primeiro ciclo do agente de reparo ocorre, a rede pode ser reabastecida por uma fonte externa ou por uma região da rede não danificada, porém, conectada. Essa ação de recarga pode permitir vários eventos de recuperação local. A principal desvantagem das fibras ocas é que o *design* pode não gerar redes interconectadas e o reabastecimento é difícil [22]. Por conseguinte, o mecanismo intrínseco (Fig. 3-3 (c)) é composto por materiais que dependem da mobilidade e emaranhamento das cadeias, polimerizações reversíveis, fusão de fases termoplásticas, ligações de hidrogênio ou interações iônicas para iniciar a autorreparo. Como cada uma dessas reações é reversível, vários eventos de reparo são possíveis [29].

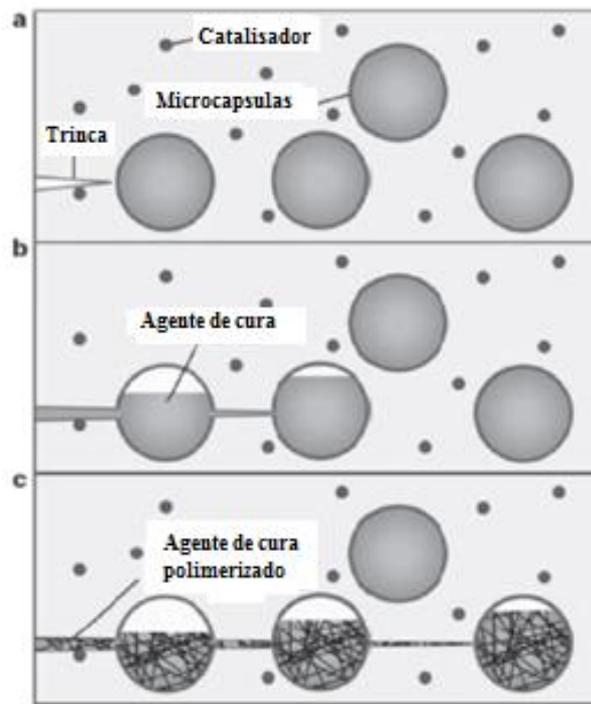


Figura 3-4: Sequência explicativa do mecanismo de autorreparo por meio da utilização de microcápsulas [25].

Estudos foram desenvolvidos com o agente de reparo clorobenzeno ou combinações de monômeros reativos, óleo de linhaça, isocianatos, *polidimetilsiloxano* e *polidietoxissiloxano*, resinas epóxi, entre outros [25,31]. A fabricação de componentes por métodos vasculares pode ser via tubos contendo o agente de reparo no interior e, é possível fazê-lo para compósitos reforçados com fibras de autorreparo utilizando estes sistemas vasculares. A Figura 3-5 indica o funcionamento do método via inserção de agentes de reparo no interior de tubos ociosos.



Figura 3-5: Composição do mecanismo de autorreparo vascular pela inserção de agentes de reparo no interior de fibras ociosas [22].

A diferença entre materiais autorreparáveis com sistemas extrínsecos e intrínsecos é que, no autorreparo extrínseco os agentes de reparo são usados para facilitar o reparo de uma estrutura, enquanto no autorreparo intrínseco, a recuperação é alcançada por meio de uma capacidade intrínseca do próprio material diante de estímulos externos - como visto pela Fig. 3-6.

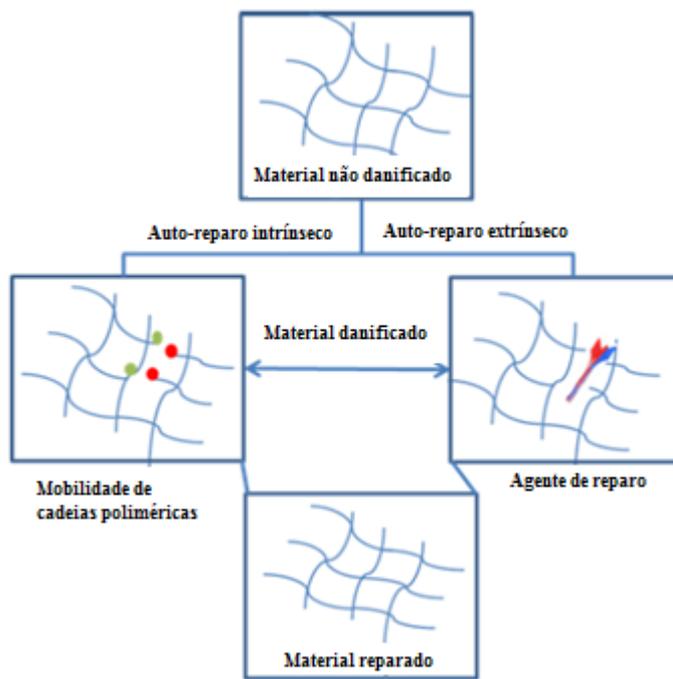


Figura 3-6: Representação esquemática da diferença entre os mecanismos de autorreparo intrínsecos e extrínsecos [32].

O autorreparo intrínseco, na maioria dos casos, requer um gatilho externo direcionado (principalmente calor) [33–35]. No caso mais simples, o mecanismo de autorreparo intrínseco é alcançado via interações físicas, isto é, aquecimento dos materiais resultando na difusão das cadeias poliméricas seguida pela formação de novos emaranhados, resultando no fechamento da trinca [25].

A Figura 3-7 exemplifica o diagrama esquemático do sistema de autorreparo intrínseco, o qual pode ser demonstrado utilizando três esquemas principais (Fig. 3-7 (a) (b) (c)). Os mecanismos intrínsecos de autorreparo incluem a utilização de materiais poliméricos específicos de autorreparo com base em reações reversíveis, materiais de autorreparo ionoméricos, autorreparo de polímeros termoplásticos dispersos, autorreparo por difusão molecular e materiais supramoleculares de autorreparo [28].

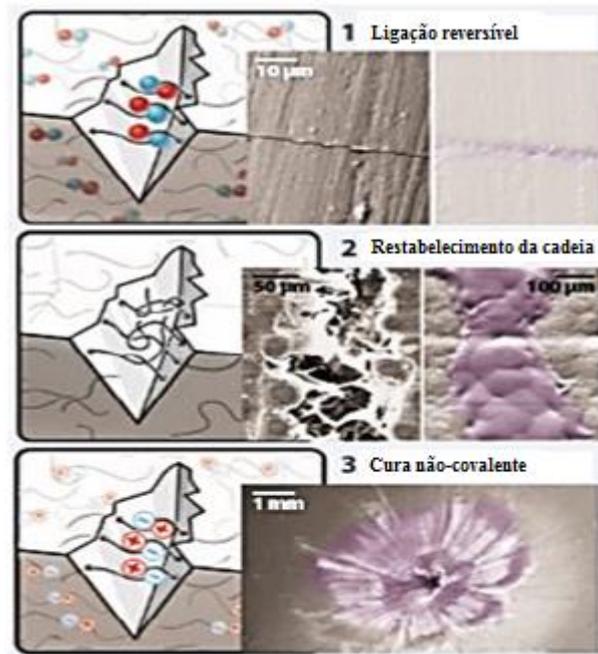


Figura 3-7: Autorreparo intrínseco via (a) Ligações reversíveis; (b) emaranhamento das ligações; (c) autorreparo não covalente [32].

Inicialmente, os materiais de autorreparo com base em reações reversíveis incluem monômeros que podem ser transformados reversivelmente do estado monomérico para o estado polimérico reticulado através da adição de energia externa. O esquema de reação para materiais de autorreparo reparáveis inclui as reações retro-Diels-Alder (rDA) e Diels-Alder (DA) [36]. Um estudo apresentado na literatura mostrou um sistema de autorreparo de materiais poliméricos reticulados termicamente com base na reação DA de polímeros de “furan/maleimida” sintetizados [37]. Este é um processo que pode ser utilizado para recuperação sequenciada de materiais poliméricos. É totalmente reversível e não requer ingredientes adicionais, por exemplo, um catalisador, monômero adicional ou um tratamento de superfície especial da interface fraturada. Outro estudo demonstrou o desenvolvimento de um compósito autorreparável usando um polímero reparável e aquecimento resistivo [38]. Os autores utilizaram a reação de Diels – Alder termicamente reversível derivada do *diciclopentadieno* para incorporar a funcionalidade de reparo e, posteriormente, analisaram quais derivados atuam como um compósito de fibra de carbono.

Em relação aos materiais ionoméricos, testes de punção por projéteis em materiais autorreparáveis de copolímeros de poli (etileno-co-metacrílico) (EMAA) com segmentos iônicos foram também investigados. A partir do experimento, o reparo ocorreu em um processo de duas etapas de recuperação elástica por fusão, seguido de vedação e interdifusão da cadeia

polimérica no local danificado. Os polímeros podem ser projetados para formar um grupo final forte e/ou associações de grupos laterais através de ligações reversíveis/múltiplas de hidrogênio, agregados iônicos e múltiplos complementares – os quais resultam em um autorreparo supramolecular do polímero elastomérico [16].

Materiais compósitos com mecanismos de autorreparo têm sido relatados na literatura tendo como base monômeros de dicitlopentadieno (DCPD) encapsulados [29], epóxi encapsulado [29] e fibras ocas preenchidas com resina [39]. Estes sistemas, que estão classificados em processos de autorreparo extrínsecos, são limitados por fatores relacionados ao alto custo, pequena vida útil em uso e incapacidade de processos de reparo de maneira repetitiva.

As tecnologias que utilizam microcápsulas e fibra oca, apesar de conseguirem fornecer reparos de até 100% em alguns compósitos, muitas vezes necessitam de altos níveis de agentes reparadores (até 40% em volume) e apresenta a limitação de incapacidade de reparo na mesma região repetidamente. Assim, o uso de um termoplástico baseado em um mecanismo intrínseco de autorreparo surge como umas das alternativas, sendo capaz de restaurar de maneira repetitiva mais de 100% da tenacidade à fratura interlaminar, por exemplo, além de aumentar significativamente a resistência à propagação de trincas nos materiais compósitos CFRP reparados.

3.4 O poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) como agente de reparo

O poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) é um exemplo de material termoplástico que tem se mostrado eficaz e de fácil processamento [40]. Este termoplástico é um copolímero flexível formado pelos meros etileno e ácido metacrílico. A estrutura química básica do poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) pode ser observada pela Fig. 3-8.

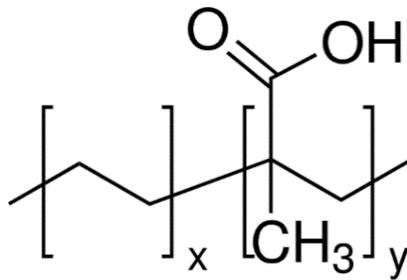


Figura 3-8: Estrutura do poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) [41].

Os copolímeros derivados do ácido metacrílico são materiais precursores dos ionômeros – cujos grupos de ácidos pendentes são parcialmente ou totalmente neutralizados com um cátion metálico (sódio, magnésio, zinco). As propriedades mecânicas destes ionômeros são dependentes da microestrutura e dos domínios amorfos, agregados iônicos e domínios cristalinos. A alteração nas propriedades depende da concentração dos grupos iônicos distribuídos ao longo da cadeia principal do polímero [42]. Em usos comerciais, o EMMA é indicado para aplicações em peças moldadas ou extrudadas que requerem flexibilidade, resistência à tração e ao impacto, e adesão à baixa temperatura. São materiais leves e geralmente não necessitam de plastificantes, além de possuírem boas propriedades de adesão. Geralmente são comercializados na forma de copolímero aleatório ou ramificado [41].

Os materiais com autorreparo baseados em termoplásticos dispersos usam uma abordagem intrínseca de autorreparo ativada termicamente. O polímero termoplástico é selecionado por sua boa compatibilidade e é dissolvido na matriz polimérica. Após o dano, o reparo é desencadeado por um aumento na temperatura para que o agente termoplástico possa se mover e preencher as microtrincas. Estudos anteriores relataram o desenvolvimento de uma mistura termoplástica e termofixa, exibindo reparos térmicos e adesão reversível pela dispersão separada da fase demonstrada com poli (caprolactona) (PCL) em uma matriz epóxi [26,43]. O processo de recuperação dos polímeros termoplásticos dispersos ocorre pela fusão e subsequente redispersão do material termoplástico no plano da trinca, preenchendo a trinca e intertravando mecanicamente com a matriz circundante. A Figura 3-9 exemplifica a ação de autorreparo por meio da inserção de fibras PCL.

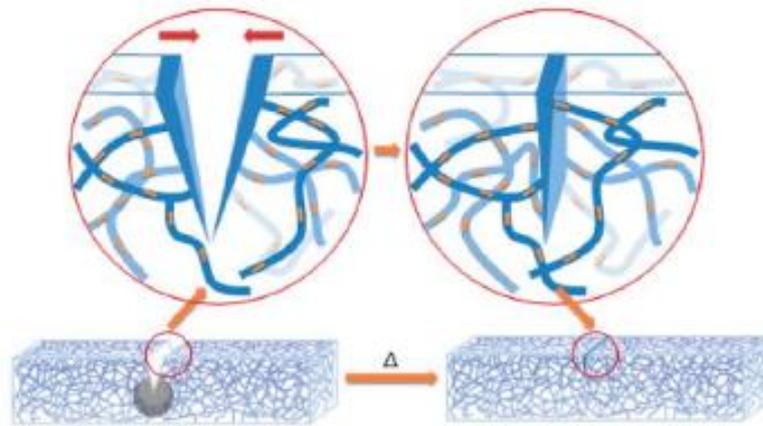


Figura 3-9: Diagrama esquemático do conceito de revestimento compósito de polímero SMASH incorporado com fibras PCL “*electrospun*” [44].

Em outros estudos, dois tipos de termoplásticos adesivos de poli (etileno-co-metil acrílico) (EMA) e poli (ácido etileno-co-metacrílico) (EMAA) foram incorporados a um compósito de fibra de carbono [27]. A incorporação de EMA e EMAA melhorou a resistência à fratura do compósito, mas reduziu a resistência interlaminar. Nos testes de tenacidade à fratura interlaminar, os compósitos apresentaram eficiência de reparo de 88% para EMAA e 46% para o EMA em comparação com amostras não modificadas sem adesivos de autorreparo. Outro estudo desenvolvido incorporou o agente de reparo termoplástico modificado EMAA na rede de polímeros de epóxi/amina (DGEBA/TETA) [14]. Os corpos de prova mostraram uma grande recuperação da carga de fratura em múltiplos ciclos de autorreparo, especialmente para as resinas epóxicas de alta massa molar.

Um dos primeiros estudos relatados com o EMAA como agente de autorreparo para compósitos de matriz polimérica investigou parâmetros relacionados às características térmicas do mecanismo de autorreparo relativo à inserção do copolímero termoplástico EMAA como agente de reparo [16]. O estudo mostrou a capacidade de autorreparo instantâneo do copolímero EMAA após perfurações balísticas. Sugeriu-se que o processo de reparo termomecânico desses materiais era significativamente diferente em capacidade e mecanismo do que qualquer outro agente de autorreparo estudado anteriormente. As respostas em estímulos térmicos foram avaliadas para essas situações de reparo. Testes de dano como corte, serragem e perfuração revelaram modos de dano de alta transferência de energia para produção de calor e armazenamento de energia favorável ao reparo. Análises térmicas de DSC avaliaram as amostras reparadas mostrando existir um comportamento viscoelástico ideal para uma resposta no processo de reparo. Estudos balísticos realizados em baixas temperaturas demonstraram que os filmes utilizando EMAA continuam sendo reparados mesmo quando perfurados em

temperaturas da ordem de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em temperaturas mais baixas um dos corpos de prova apresentou fratura frágil indicando uma transferência de calor insuficiente para o autorreparo da amostra (Fig. 3-10).

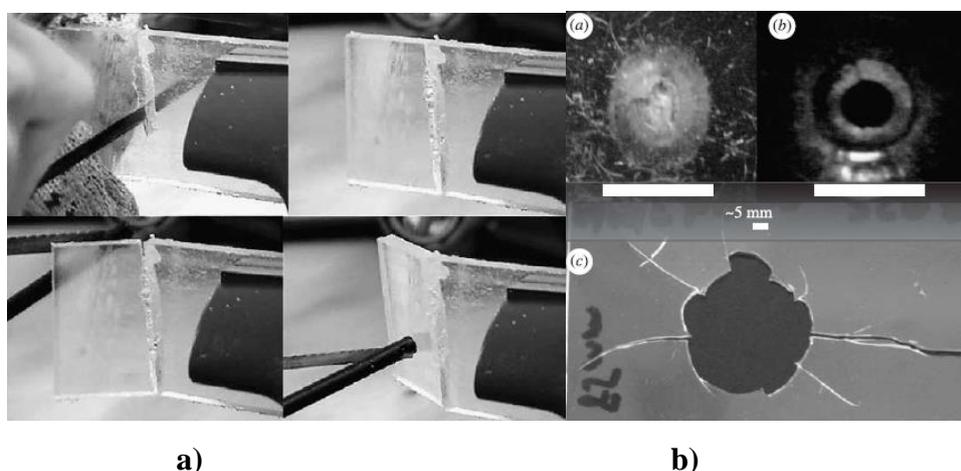


Figura 3-10: (a) Autorreparo do material serrado (*Reac-a-Seal*) (sentido horário de análise iniciando pela imagem superior esquerda); (b) Filmes de EMAA após punção – sendo parte ‘a’ um filme reparado, parte ‘b’ material não reparado e ‘c’ fratura frágil do EMAA 925 [16].

Neste estudo foram examinados copolímeros de poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) contendo 5,4 mol% de grupos de ácido metacrílico (MA). O primeiro foi o EMAA DuPont Surlyn 8920 com 60% dos grupos MA neutralizados pelo sódio, o segundo o EMAA DuPont Surlyn 8940 com 30% dos grupos MA neutralizados por sódio. Estes apresentaram temperaturas de fusão de $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $92\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente e mensuradas como valores de pico nas análises de DSC. Também foram avaliados dois copolímeros não iônicos EMAA com temperaturas de fusão de $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $91\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Além destes, um ionômero baseado na formulação Surlyn 8940 foi utilizado (*Reac-a-Seal*) - este obtido no formato de uma lâmina de 6,35 mm e temperatura de fusão de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto os outros materiais foram obtidos em formato de *pellets*. A avaliação do autorreparo destes materiais pode ser observada por meio da Figura 3-9.

As análises térmicas de DSC (Fig. 3-10) foram realizadas utilizando atmosfera inerte de nitrogênio por meio dos ciclos de *i*) equilíbrio na temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, *ii*) primeiro aquecimento até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, *iii*) primeiro resfriamento até a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e *iv*) segundo aquecimento até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para examinar os efeitos entre os resultados da punção/perfuração balística e o processo de reparo nas características térmicas dos materiais. Por conseguinte, esse estudo

também sugeriu uma análise do modelo de dois estágios teorizado para autorreparo, que prescreve caráter térmico elevado (fusão) em dois estágios. O processo de autorreparo em dois estágios indica que após impacto, a energia do projétil é transferida para o filme polimérico (EMAA) aquecendo-o localmente até o ponto de fusão (T_m). O estágio I infere que há uma recuperação elástica do polímero sob condições de fusão para fechar a perfuração após a liberação do projétil. No estágio II há o fechamento dos filmes poliméricos por meio dos mecanismos de *autoadesão* e *interdifusão* das cadeias poliméricas do EMAA [12].

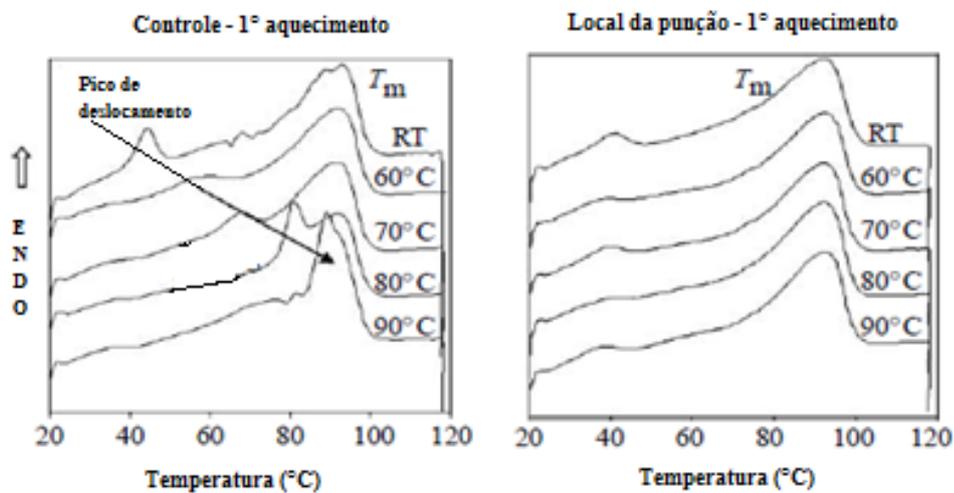


Figura 3-11: DSC das amostras no local e fora do local da punção/perfuração [16].

Na Figura 3-11 as temperaturas da curva fornecidas são as temperaturas do forno durante o teste e RT indica temperatura ambiente. Os resultados fornecidos são representativos de todos os quatro materiais EMAA testados no estudo referido. O estudo indicou que os gráficos de DSC foram consistentes para todos os quatro tipos de materiais. O primeiro aquecimento para todas as amostras distantes das áreas de punção (controle na Fig. 3.11) mostra que o material polimérico passou por um processo de recozimento indicado por um pico endotérmico. Este pico estava presente na temperatura ambiente e observou-se uma mudança para temperaturas progressivamente mais altas com o aumento da temperatura de recozimento. Enquanto foram observados picos de recozimento nas amostras controle para o primeiro aquecimento, estes picos não foram observados para nenhum corpo de prova nas regiões de punção/perfuração. Assim, foi possível constatar que no primeiro ciclo de aquecimento no local da punção há uma similaridade com a curva referida ao segundo aquecimento do controle, de modo que os picos de recozimento foram apagados. Assim, foi possível inferir que o evento da

punção e autorreparo forneceu o aquecimento suficiente para apagar a história térmica do polímero [16].

Com este estudo foi possível constatar informações importantes relativas aos processos térmicos do autorreparo utilizando o EMAA como agente de reparo. Os filmes compostos pelo material EMAA foram capazes de serem reparados após danos de serragem - o qual o mecanismo ocorreu por um processo de atrito e geração de calor. Em outros modos de dano (tais quais cortes e perfurações), observou-se o requerimento de modos de transferência de alta energia, que pode gerar calor para o material polimérico EMAA, proporcionando a capacidade da geração do autorreparo. Assim, a indução dos danos de impacto pode ser favorável para promover o autorreparo. O estímulo de aquecimento induzido por danos provou ser crítico para o reparo nos copolímeros EMAA. As experiências acima fornecem suporte para a teoria de dois estágios do reparo. Como resultado do aumento da temperatura, a condição de fusão fornece ao polímero a mobilidade para fechar elasticamente o furo no primeiro estágio de reparo e se unir no segundo estágio.

Um estudo mais recente utilizou microfibras obtidas por eletrofiação para o reforço na produção de compósitos poliméricos sanduíche – visando uma melhoria na qualidade da impregnação. Uma pilha composta de três camadas foi obtida com fibras de poli (ácido-lático) (PLA), eletrofiação entre duas camadas de um filme composto pelo poli (etilen-co-ácido-metacrílico) (EMAA) - na forma de ionômeros autorreparáveis (comercialmente utilizou-se EMAA Nucrel® e Surlyn®). No segundo (Surlyn®), os grupos MAA são parcialmente neutralizados com íons sódio. A ideia central do trabalho foi aprimorar o desenvolvimento de estruturas sanduíche utilizando EMAA reforçado com microfibras não tecidas obtidas por eletrofiação à base de PLA com boa resistência mecânica e ao desgaste para futuras soluções de embalagens ativas [45].

A morfologia dos componentes produzidos foi estudada primeiramente via microscopia óptica (profilometria ótica 3D - usada para estudar o mecanismo de desgaste dos materiais e calcular o volume perdido da faixa desgastada de cada amostra após o teste de desgaste). A fim de caracterizar a morfologia na interface entre as diferentes camadas poliméricas, foram obtidas micrografias por MEV da superfície de fratura criogênica dos compósitos baseados em Nucrel® e Surlyn®. As propriedades térmicas foram investigadas por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análises de TGA. Para as fibras de PLA obtidas por eletrofiação também foi realizada uma varredura de DSC nas mesmas condições experimentais que as estruturas compostas do tipo sanduíche. As temperaturas na taxa máxima de degradação

(T_{max}) foram calculadas a partir da primeira derivada das curvas de TGA (DTG). Análises termomecânica dinâmica (DMTA) foram também realizadas [45].

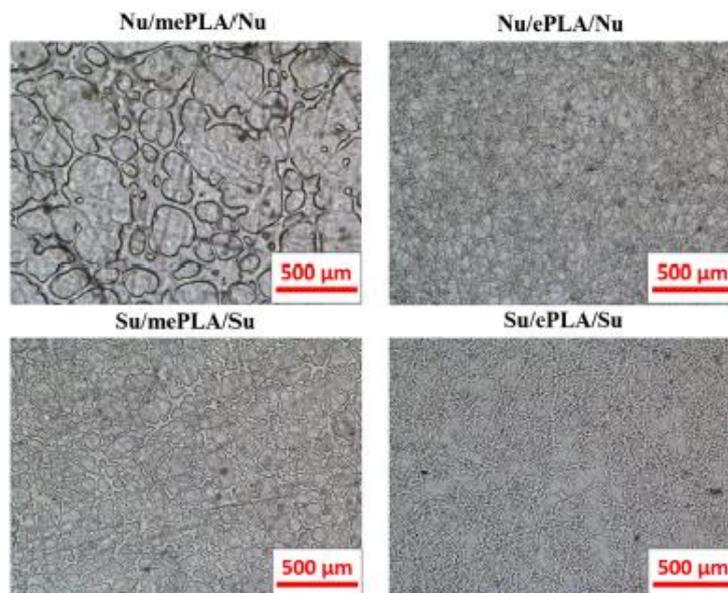


Figura 3-12: Imagens de microscopia óptica (MO) de compósitos multicamadas baseados em Nucrel® e Surllyn® reforçados com microfibras PLA obtidas por eletrofiação [45].

O estudo obteve a formação dos compósitos sanduíche reforçados com microfibras obtidas por eletrofiação no reforço de polímeros ionoméricos autorreparáveis. Foi possível solucionar o problema da impregnação observado inicialmente. Confirmou-se que, estruturas do tipo sanduíche com EMAA neutralizado com íons sódio reforçado com fibras eletro-tecidas não tecidas à base de PLA (Fig. 3-12) apresentam boa resposta mecânica bem como dureza e resistência ao desgaste. Além disso, a resistência ao desgaste da amostra Su/ePLA/Su foi duas vezes maior que o restante dos materiais testados, como resultado da taxa de desgaste específica obtida. Portanto, o processamento de compósitos do tipo sanduíche reforçados com fibras obtidas por eletrofiação pode ser considerado um processamento promissor para futuras soluções de embalagens ativas [45].

3.5 Interações químicas existentes entre o EMAA e resinas epóxi

Um estudo sobre autorreparo de materiais poliméricos utilizando o EMAA como agente de reparo foi desenvolvido com o objetivo de identificar as reações e interações químicas entre o agente de reparo poli (etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) e uma resina epóxi reparável

[15]. O desenvolvimento de uma força interfacial durante o processo de reparo é de fundamental importância para geração bem-sucedida das características de autorreparo deste tipo de polímero. Foram realizadas avaliações por espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) a fim de monitorar alterações na funcionalidade da superfície de filmes EMAA com diglicidil éter de bisfenol a (DGEBA), trietilenotetramina (TETA) e uma mistura DGEBA-TETA com reparo a 50 °C e pós reparo a 150 °C. Mudanças na química da superfície do EMAA após adsorção do DGEBA e TETA revelaram uma provável formação de ligações covalentes sendo resultantes da reação ácido-oxirano / ácido-hidróxila (Fig. 3-13) as quais podem contribuir de maneira significativa para a melhoria da adesão interfacial [15]. Meure *et al.*[40] foram os primeiros a realizarem pesquisas utilizando o EMAA como agente de reparo e sendo alcançadas eficiências de reparo de até 85% da tenacidade à fratura. Cabe ressaltar que estes termoplásticos não requerem encapsulamentos – sendo assim, denominados mecanismos intrínsecos de autorreparo de resinas epóxi.

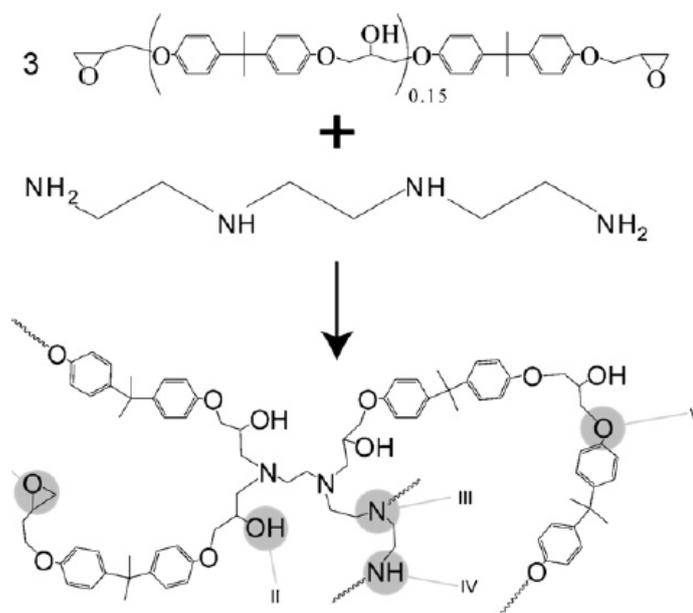


Figura 3-13: Diagrama esquemático da reação DGEBA - TETA mostrando (II) hidroxil, (III) amina terciária, (IV) amina secundária e (V) grupos éter incorporados na rede de polímeros da resina epóxi de reparo [74].

Filmes de EMAA com 19% em peso de ácido metacrílico foram produzidos a partir de uma prensagem a pressão de 1000 kPa e a 130 °C durante um intervalo de tempo de 1 min. Após a prensagem, estes filmes de 0,13 mm de espessura foram secos em um forno a 50 °C por 6 dias e armazenados em um dessecador até o momento da utilização. Os tratamentos foram

realizados na temperatura de reparo de 50 °C e pós reparo de 150 °C (em atmosfera inerte de nitrogênio) por 3 h e 1 h, respectivamente. A reação de reparo com oxirano-amina, que ocorre durante a reparo da resina epóxi usada no estudo referido produz uma rede de polímeros contendo *i*) oxirano, *ii*) hidroxil, *iii*) amina terciária, *iv*) grupos amina não terciárias e *v*) éter (Fig. 3-13). Isto significa que a funcionalidade original de amina e oxirano do TETA e DGEBA também está contida na rede de polímeros reticulados e precisa ser incluída na identificação de possíveis reações / interações químicas entre o EMAA e a resina epóxi durante a reparo. Levando em consideração todos os grupos funcionais discutidos acima, os grupos ácidos no EMAA podem interagir com a resina DGEBA, TETA e epóxi para formar ligações covalentes, ligações iônicas ou ligações de hidrogênio, além de interações das forças dipolo e de dispersão [15].

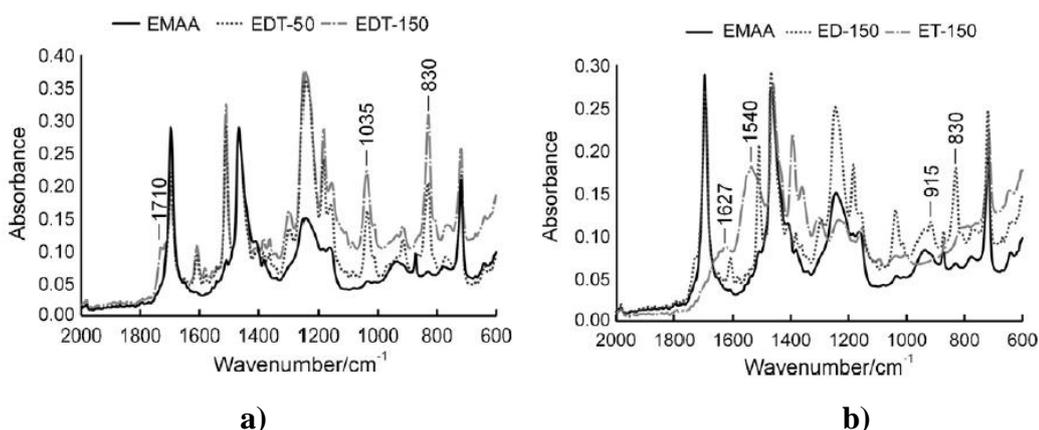


Figura 3-14: (a) Espectros de FTIR de EMAA envelhecida, EMAA exposta à mistura DGEBA-TETA a 50 °C (EDT-50) e EMAA exposta à mistura DGEBA-TETA a 150 °C (EDT-150); (b) Espectros de FTIR de EMAA envelhecida, EMAA exposta a DGEBA a 150 °C (ED-150) e EMAA exposta a TETA a 150 °C (ET-150) [15].

Os espectros da EMAA expostos à mistura DGEBA-TETA a 150 °C revelaram a ocorrência de ligação covalente, além da ligação hidrogênio / iônica identificada em 50 °C (Fig. 3-14 (a)). Na Figura 3-14 (b) os espectros de FTIR dos filmes de EMAA expostos ao DGEBA (ED-150) a 150 °C apresentaram picos associados ao núcleo aromático, ligação éter alifática e grupo oxirano, que foram identificados após a exposição do DGEBA a 50 °C. A diferença entre os espectros de ET-150 e ET-50 é relativa a um aumento na intensidade dos picos de DGEBA no espectro ET-150. O aumento nas intensidades de pico de DGEBA indica que mais DGEBA foi adsorvido na superfície de EMAA durante a exposição a 150 °C do que durante a exposição a 50 °C. Assim, a tendência estabelecida pela Fig. 3-14 (b) a 150 °C resulta em um espectro

semelhante ao do filme de EMAA tratado a 50 °C, porém, com maiores intensidades nos picos associados à formação de sal. O aumento na intensidade dos picos observados a 150 °C em comparação ao pico observado em 50 °C sugere a ocorrência de um maior grau de hidrogênio e ligações iônicas durante o processo de reparo [15].

Por fim, esse estudo dos mecanismos de ligação entre EMAA, DGEBA e TETA revelou uma série de interações interfaciais ocorridas durante a cura, pós-cura e reparo da resina reparável. Durante a cura a 50 °C, foi observado que DGEBA e TETA foram adsorvidos pelo EMAA via ligação de hidrogênio e ligação iônica, respectivamente. Durante o reparo a 150 °C, ocorreram ligações covalentes entre as DGEBA e EMAA (reações ácido-oxirano e / ou ácido-hidroxila), além da ligação hidrogênio / iônica. Esses mecanismos de ligação provavelmente foram responsáveis pelo desenvolvimento de forte adesão interfacial entre as partículas EMAA e a resina epóxi. Com base na disponibilidade de grupos ácidos, oxirano e amina na resina epóxi danificada, prevê-se que os mesmos tipos de ligação covalente, hidrogênio e iônica identificados durante a cura e pós-cura sejam responsáveis pelo desenvolvimento da força interfacial durante o reparo [15].

Dell'Olio *et al.* preparou em um posterior estudo uma série de EMAA / blendas de epóxi, incorporando-as em uma rede reativa de epóxi amina e avaliando o reparo. Uma vez que esses agentes de cura combinados aumentam o conteúdo dos grupos epóxidos da matriz geral, o uso de estequiometrias de amina em excesso na matriz contínua de epóxi/amina também foi explorado para aumentar ainda mais a ligação covalente e, assim, efetuar a cura [14]. Testes de feixe entalhado de extremidade única (SENB) foram usados para determinar o reparo em função da recuperação de carga, enquanto a microestrutura da rede foi caracterizada usando calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise mecânica dinâmica (DMTA). Microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi também utilizada para explorar o mecanismo de reparo das superfícies de fratura das amostras com falha.

Os agentes de reparo experimentais foram preparados misturando o EMAA e a resina epóxi sólida em um misturador a 190 °C por 2 h em uma proporção de massa de 2:1. Uma mistura também foi preparada usando 0,1% em peso de 1-metilimidazol (MIM) como um catalisador para promover interações químicas entre a resina epóxi sólida e o EMAA. Para esta formulação, foi utilizada apenas a resina epóxi de baixa massa molar Araldite GT7072. Antes de incorporar na resina líquida DGEBA/TETA, as blendas EMAA/epóxi foram moídas criogenicamente em partículas e, em seguida, peneiradas em dois tamanhos diferentes, o

primeiro variando de 295 a 495 mm, enquanto o segundo consistia em tamanhos de partícula <53 mm.

Antes de determinar a eficiência de reparo, fez-se necessário estabelecer se a temperatura de 150 °C era uma temperatura de ativação térmica apropriada para o reparo da rede do polímero. A temperatura de reparo precisa ser acima da temperatura de fusão do EMAA e um pouco acima da temperatura de transição vítrea da rede epóxi para maximizar a adesão entre a rede epóxi e o termoplástico. Para determinar se uma temperatura de reparo de 150 °C era apropriada, análises de DSC foram realizadas em cada um dos agentes de reparo e comparado com a resina epóxi curada. A Figura 3-15 exemplifica as curvas de DSC obtidas.

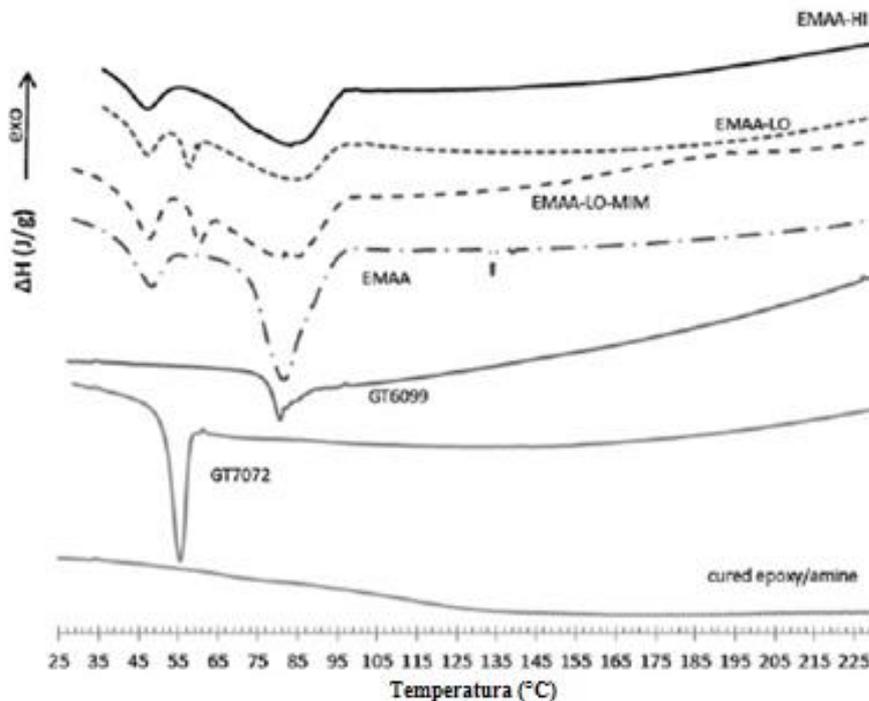


Figura 3-15: Curvas DSC das diferentes resinas e agentes de reparo que ilustram as transições térmicas (pontos de fusão para termoplásticos e temperatura de transição vítrea para a epóxi amina curada) nos monômeros e sistemas misturados usados [14].

Os picos endotérmicos distintos e o impacto insignificante sobre suas respectivas posições em comparação com os componentes puros para os sistemas misturados (EMAA-LO e EMAA-HI), indicam uma falta geral de miscibilidade ou interação entre o EMAA e o epóxi para esses sistemas. Por outro lado, para a amostra pré-reagida (EMAA-LO-MIM) o ponto de fusão mudou alguns graus acima para 60 °C, enquanto o ponto de fusão EMAA mudou alguns graus abaixo para 81 °C, indicando aumento da miscibilidade ou reação entre as duas fases e

um fortalecimento da interface de epóxi / EMAA. Na temperatura de reparo escolhida de 150 °C seria facilmente esperado a ocorrência de mobilidade suficiente para todos os agentes de reparo EMAA / epóxi, enquanto a rede epóxi iria estar em sua fase borrachosa durante o reparo.

Testes de SENB (Fig. 3-16) foram realizados e indicaram que a excelente recuperação do dano em alguns corpos de prova com misturas de monômero epóxi de alta massa molar foram devido a um aumento na incompatibilidade com o EMAA e uma miscibilidade preferencial da resina epóxi com a rede epóxi DGEBA / TETA. Isso efetivamente transformou o EMAA em um sistema de componente único e permitiu que os grupos de ácido carboxílico do EMAA reagissem com quaisquer grupos funcionais residuais disponíveis e igualmente facilitaram o mecanismo de reparo.

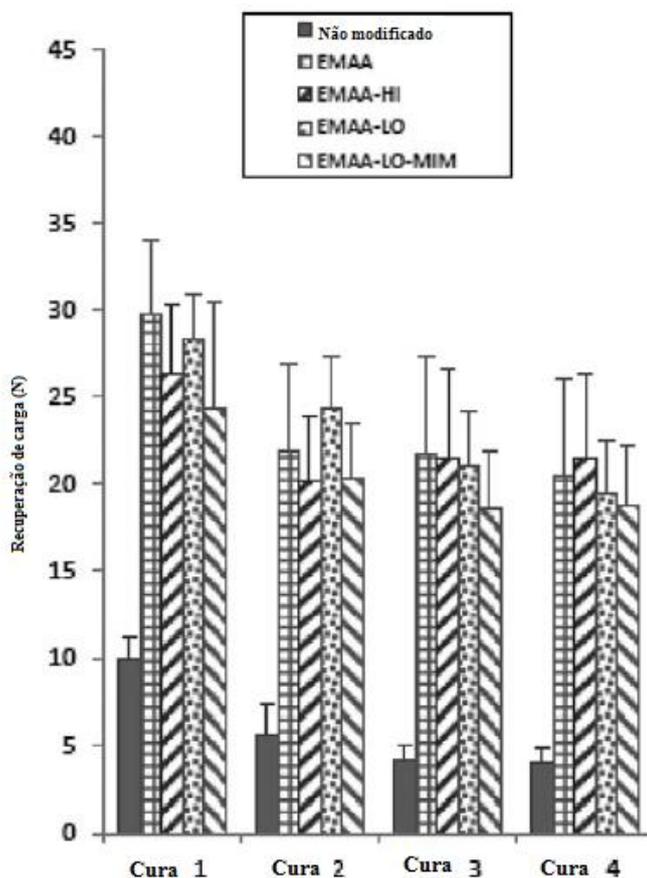


Figura 3-16: Impacto dos agentes de reparo combinados EMAA / epóxi na recuperação de carga SENB após quatro eventos de reparo [14].

Por outro lado, as recuperações de carga muito mais baixas dos sistemas EMAA-LO (EMAA com epóxi de baixa massa molar) e EMAA-LO-MIM (EMAA com epóxi de baixa massa molar - amostras pré-reagidas), muito provavelmente surgem da inibição do mecanismo

de distribuição de pressão. No caso de EMAA-LO, o mecanismo de cura é reduzido devido às reações preferenciais entre os grupos de ácido carboxílico EMAA e o monômero de epóxi de baixa massa molar mais reativo durante a cura. No caso do sistema EMAA-LO-MIM, o aumento da reação entre o monômero de epóxi e o EMAA no misturador antes da cura da resina consome os grupos de ácido carboxílico do EMAA.

Em geral, esse estudo percebeu que o processo de reparo dependeu fortemente da compatibilidade e reatividade entre o aditivo epóxi e o EMAA. A compatibilidade reduzida e a miscibilidade preferencial produziram o maior reparo, enquanto o aumento da compatibilidade e a reação química com epóxido reduziram o reparo. Mais reparo foi alcançado quando a disponibilidade de grupos epóxidos reativos do agente de cura e grupos amino das redes de polímero DGEBA / TETA ricas em amina aumentaram.

Um estudo investigativo sobre o mecanismo de cura do DGEBA/TETA com poli(etileno-co-ácido-metacrílico) (EMAA) como agente de reparo foi apresentado na literatura [46]. Resinas autorreparáveis foram produzidas por aquecimento do DGEBA a 70 ° C e adição de partículas de EMAA, misturadas por 30 minutos e desgaseificadas por 25 min. Em seguida, o agente de cura foi adicionado e a mistura foi desgaseificada por 5 min. A resina foi vertida em moldes de borracha de silicone e curada à temperatura ambiente por 24 h, seguida por pós-cura a 50 ° C por 90 min e 150 ° C por 30 min. Os corpos de prova foram produzidos com 5% em peso, 10% em peso % e 15% em peso de EMAA, com tamanhos de partícula $\leq 125 \mu\text{m}$ ou $\leq 425 \mu\text{m}$. A adição de termoplástico reduziu o E' (módulo de armazenamento) em cerca de 27% para amostras com partículas $\leq 125 \mu\text{m}$ e cerca de 45% para amostras com partículas $\leq 425 \mu\text{m}$. A diminuição do módulo pode estar relacionada a alterações na formação da rede epóxi próxima às partículas durante a cura (Fig. 3-17).

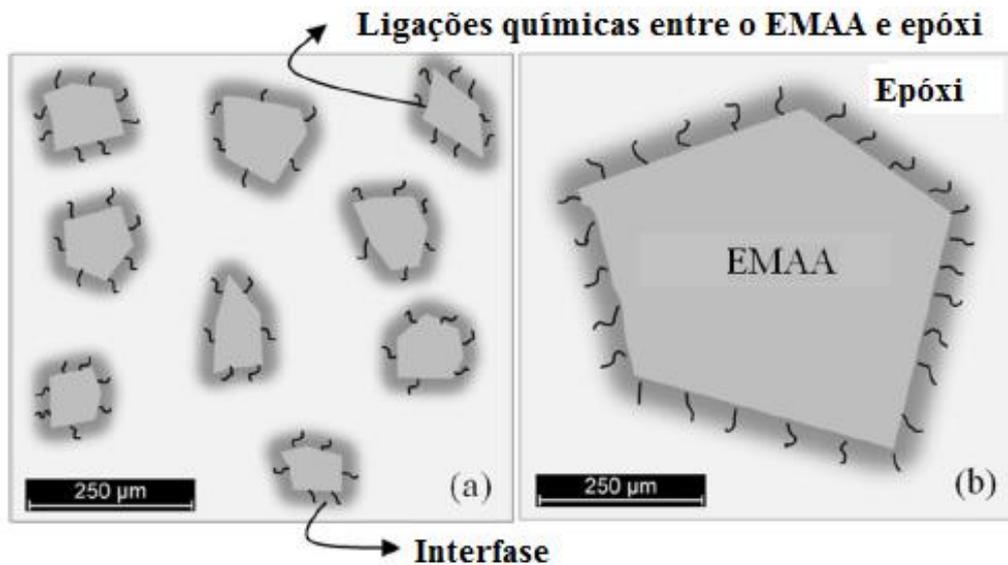


Figura 3-17: Representação esquemática da interfase quimicamente interconectada entre partículas de epóxi e EMAA. Partículas $\leq 125 \mu\text{m}$ em epóxi, com mais área interfacial por unidade de volume, b partículas $\leq 425 \mu\text{m}$ em epóxi, com menos área interfacial por unidade de volume [46].

Isso sugere a formação de uma interfase interconectada quimicamente entre epóxi e EMAA. Desta forma, a ancoragem da fase termoplástica à fase epóxi é mais pronunciada no caso de amostras com partículas menores, devido à maior área interfacial em relação às partículas maiores, reduzindo assim os efeitos deletérios no módulo de armazenamento. A interfase mais volumosa no caso de amostras com partículas menores pode ter contribuído para mais interação molecular e emaranhamento, com a formação de mais ligações químicas por unidade de volume de material durante a cura.

Para amostras de maior conteúdo termoplástico (15% em peso EMAA) de tamanho de partícula $\leq 125 \mu\text{m}$, algumas partículas não foram bem conectadas à matriz, indicando que a adesão partícula-matriz, para este tamanho de partícula específico, pode ser prejudicada no aumento da fração de massa. A adição de EMAA alterou a superfície de fratura para todas as amostras, pois as superfícies fraturadas tendem a ser mais ásperas com o aumento da fração de massa do termoplástico (Fig. 3-18).

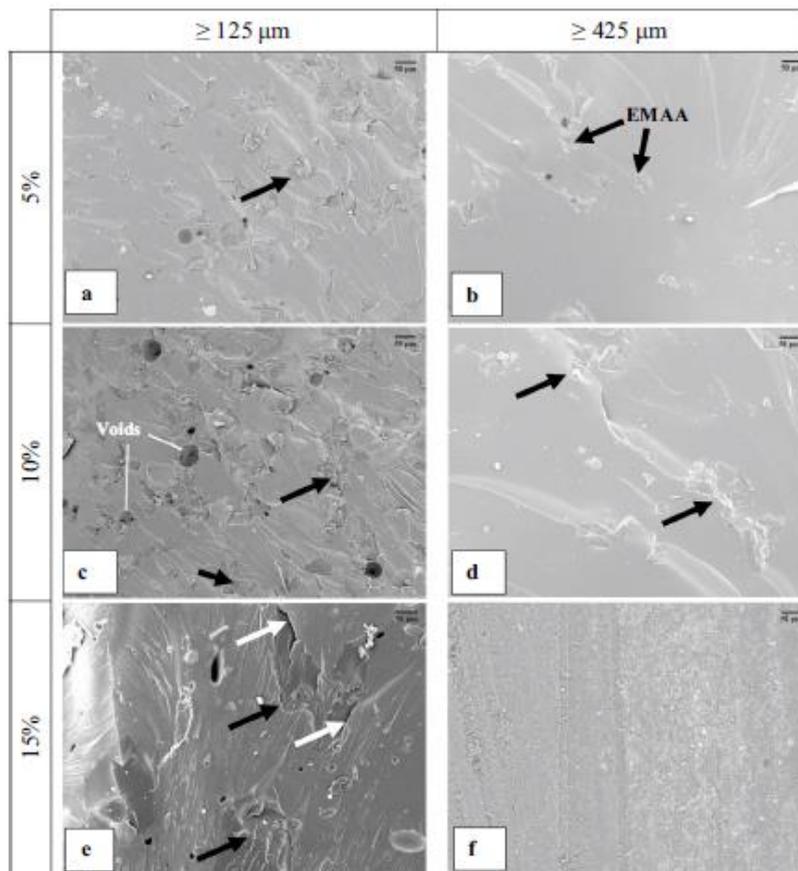


Figura 3-18: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando a dispersão de EMAA em epóxi. As setas pretas indicam partículas EMAA [46].

Esta é outra indicação de que frações de massa mais altas podem levar a uma adesão menos eficaz. A Figura 3-18 mostra imagens de SEM para todas as composições estudadas. Alguns espaços vazios circulares escuros observados nas imagens podem formar bolhas de ar durante o processamento. Curvas de DSC (em modo isotérmico nas temperaturas de 80 ° C, 100 ° C e 120 ° C) (Fig. 3-19) foram desenvolvidas para sistemas epóxi puro e epóxi / EMAA.

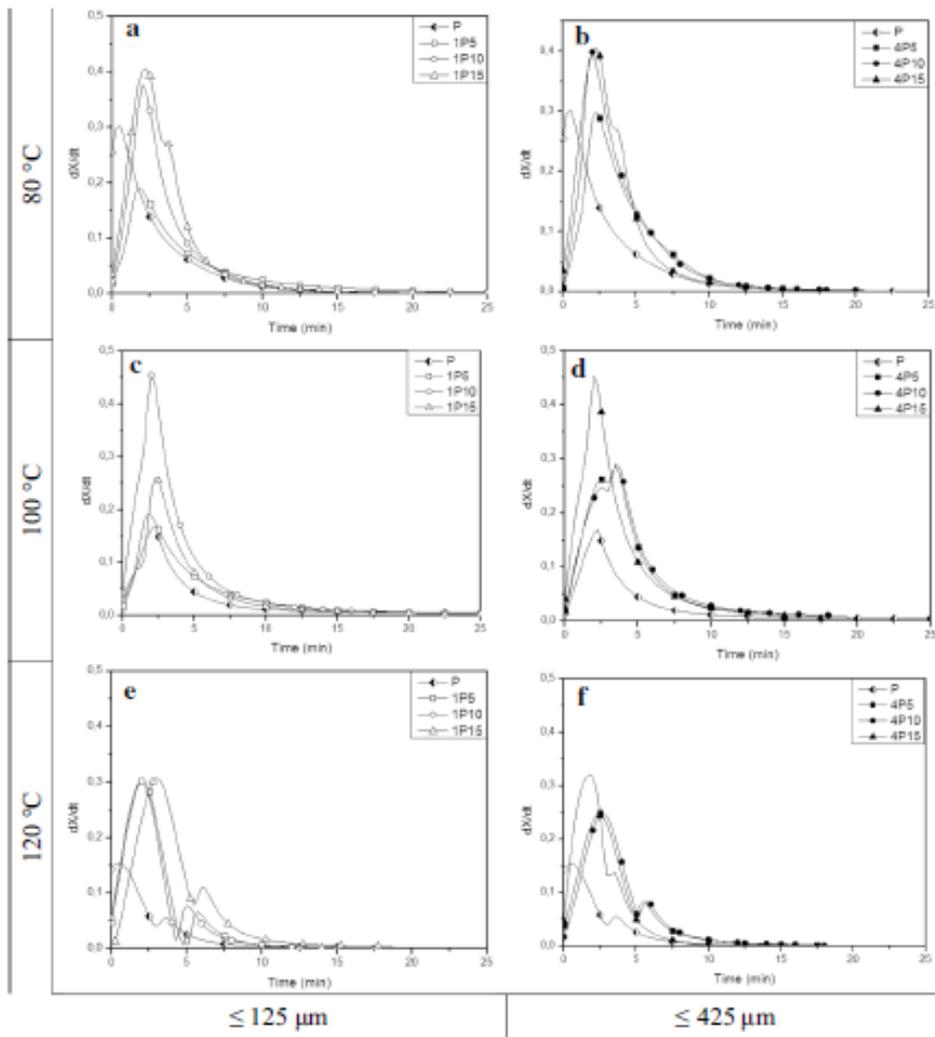


Figura 3-19: Curvas DSC mostrando a taxa de conversão versus tempo durante a cura isotérmica para epóxi e epóxi modificado com termoplástico: um epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 125 \mu\text{m}$ a 80°C b epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 425 \mu\text{m}$ a 80°C epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 125 \mu\text{m}$ a 100°C d epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 425 \mu\text{m}$ a 100°C e epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 125 \mu\text{m}$ a 120°C f epóxi puro e misturas com EMAA $\leq 425 \mu\text{m}$ a 120°C [46].

A 100°C , a taxa de conversão foi maior para todas as amostras com termoplástico em comparação com epóxi puro. Nesta temperatura, os resultados sugerem que o EMAA acelerou a reação de cura do epóxi, independentemente do tamanho da partícula e da fração de massa. A 120°C , o tamanho de partícula desempenhou um papel na cinética de cura, pois a taxa de reação de 1P5 (amostras com $\leq 125 \mu\text{m}$ e 5% de EMAA em peso de resina) foi menor do que a taxa de reação observada para o epóxi puro e, por outro lado, a amostra 4P15 (amostras com ≤ 425

μm e 15% de EMAA em peso de resina) apresentou uma taxa de conversão mais alta do que o epóxi puro.

Em geral, os resultados sugerem que para partículas menores o aumento no conteúdo de EMAA dificulta a reação. As partículas maiores, por outro lado, podem atuar como aceleradores da reação com o aumento do teor de EMAA. Esses resultados sugerem que a reação de cura pode ser acelerada ou retardada, dependendo da concentração inicial dos grupos presentes na EMAA, pois a área de superfície está diretamente relacionada à concentração de grupos EMAA disponíveis para reagir, conforme indicado na Fig. 3-20.

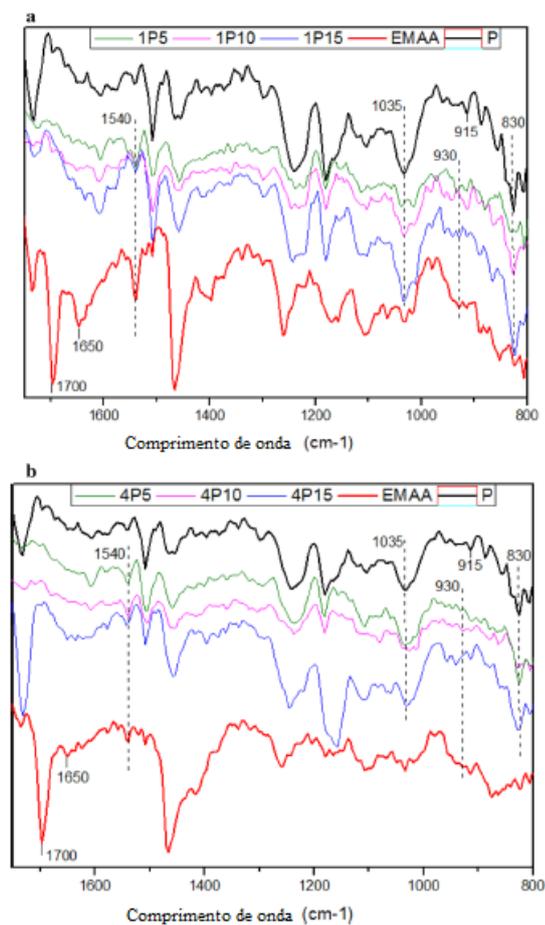


Figura 3-20: FTIR espectros na análise do EMAA e epóxi modificado com EMAA a $\geq 125 \mu\text{m}$ e b $\geq 425 \mu\text{m}$ [46].

Para a mesma fração de EMAA na mistura com epóxi, a área interfacial por unidade de volume é significativamente maior para partículas menores do que para partículas maiores. Portanto, mais ligações com epóxi e a formação de mais ligações químicas por unidade de volume do material com partículas menores podem atrasar as reações de cura. Os resultados cinéticos sugeriram forte interação entre os grupos funcionais no epóxi e no EMAA, acelerando

as reações de cura. Isso também sugere que as ligações covalentes e iônicas formadas na interface partícula-matriz podem levar a fortes forças interfaciais. A Figura 3-19 mostra os resultados obtidos por espectroscopia FTIR para o epóxi puro e o epóxi com EMAA. Os espectros de EMAA mostram picos em 1700 cm^{-1} e 930 cm^{-1} que estão associados a dímeros de ácido da cadeia polimérica.

Esses picos são considerados para identificar a presença de EMAA nos espectros de compósitos modificados. Alterações nesses picos estão relacionadas a reações entre EMAA e epóxi, conforme descrito anteriormente na literatura [15,37,47,48]. Os resultados sugerem que durante a pós-cura as partículas de EMAA foram conectadas ao epóxi por ligações de hidrogênio, pois houve alterações nos picos de DGEBA relacionados ao anel aromático (picos a 830 cm^{-1}) e ao éter alifático (1035 cm^{-1}) para ambas as misturas, sugerindo ligação de hidrogênio ou reações ácido-oxirano e ácido-hidroxila. Desta forma, os resultados sugerem que a resina epóxi reagiu com o EMAA em temperaturas acima da T_g , promovendo adesão entre a partícula termoplástica e o epóxi.

A microscopia óptica não mostrou aglomeração de partículas de EMAA e sugeriu que amostras com partículas menores levaram a uma distribuição mais homogênea por todo o epóxi. Resultados de estudos cinéticos mostraram que partículas menores de EMAA em maior conteúdo podem desacelerar a reação de cura, enquanto partículas maiores podem acelerar a reação de cura conforme o conteúdo de EMAA aumenta.

4 ARTIGO: Pressure delivery mechanism for self-healing of epoxy with embedded polyethylene-co-methacrylic acid (EMAA) particles

Pressure delivery mechanism for self-healing of epoxy with embedded polyethylene-co-methacrylic acid (EMAA) particles

Carlos Gomes de Moura Filho^a, Felipe Pedro da Costa Gomes^b, Maria Carolina Burgos Costa^{ab}, José Daniel Diniz Melo^{ab}

^aGraduate Program in Materials Science and Engineering (PPGCEM – UFRN)

Av. Sen. Salgado Filho, 3000, Natal - 59078 970, Brazil

carlosfilho@bct.ect.ufrn.

^bDepartment of Materials Engineering (DEPTO EMAT– UFRN)

<https://sigaa.ufrn.br/sigaa/public/departamento/portal.jsf?id=1589>

Abstract

Materials with self-healing capability offer great potential to improve life and long-term reliability in many applications. Poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) has been studied as repair agent for thermosetting polymers and the formation of bubbles has been described as a pressure delivery mechanism to push the molten thermoplastic into the crack plane, thus promoting healing. This study investigates the effects of temperature, time, and particle size of EMMA particles as parameters related to the self-healing mechanism. EMMA particle sizes larger than 355 μm and between 125 μm and 355 μm and temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C were considered. Thermogravimetric analyses (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed to investigate thermal properties and material degradation. Melt Flow Rate (MFR) tests were also performed on EMMA. Hot stage microscopy was used to investigate the dynamics of bubble formation resulting from condensation reactions between EMMA and epoxy. The results were compared with those observed using EMMA on a glass substrate. Thermal analysis showed no degradation of EMMA and epoxy at the temperatures considered for the healing process. The results suggest that the number of bubbles increased with time, irrespective of temperature and particle size for EMMA on epoxy or glass substrate, for promoting the pressure delivery mechanism. Then, the number of bubbles decreased with time for EMMA on the glass substrate, regardless of temperature and particle size. The collapse of bubbles was not observed in epoxy substrate for the processing times evaluated. Ultimately, the results suggest that self-healing cycles using smaller particles (between 125 μm and 355 μm) at a temperature of 180 °C and processing times enough to consume reactional functional groups available are parameters that favor the use of pressure delivery mechanism with a subsequent collapse of bubbles.

Keywords: Intrinsic self-healing, alternative cycles, epoxy resins, immiscible healing agent, thermoplastic.

4.1 Introduction

Materials capable of self-healing can repair themselves and regenerate their functionality when damaged and have been of great interest to reduce failures of structural components and improve maintenance and productivity. Various self-healing approaches have been proposed involving intrinsic and extrinsic healing mechanisms. Healing occurs when triggered by the occurrence of damage or by some external stimulus, such as heat. Materials with extrinsic self-healing mechanisms can repair themselves with the addition of external healing components such as microcapsules and microvascular networks. These materials contain low viscosity healing agents embedded, which are released into the crack plane upon damage [49]. Intrinsic self-healing approaches have also been investigated through bonding, accomplished through thermally reversible reactions, hydrogen bonding, ionic coupling, dispersed thermoplastic phase or molecular diffusion [29].

Poly (ethylene-co-methacrylic-acid) (EMAA) has been studied as a thermoplastic healing agent to epoxy and epoxy-based composites. By increasing temperature, the EMAA triggers a thermal expansion and a viscous flow that is able to heal damaged areas in fracture planes [11]. The availability of reactive epoxide groups regarding the EMAA agent and the occurrence of amino groups from the epoxy and hardener substrate may result in successful healing [14].

Studies have suggested that self-healing can be improved by pressure delivery mechanisms [50]. In this case, when heated at temperatures above the melting point of the healing agent, interfacial reactions between epoxy and thermoplastic can generate volatiles, which consequently increase the internal pressure as bubbles are formed and expanded. As a result of this driving force, the thermoplastic can be pushed into the crack plane [51]. These bubbles are a chemical product of condensation esterification reactions [15,47,52,53].

An in-depth understanding of the bubble formation process must be achieved prior to the development of a healing approach based on this pressure delivered mechanism. Scanning electron microscopy [46] and X-ray [52] have been used to observe bubbles' formation during processing and high-pressure microbubbles in composite laminates. In another study, scanning electron micrographs of the fracture surface following healing have shown a porous formation in the EMAA formed under hydrostatic pressure generated by super-heated water vapor [53].

Despite the possibility of observation, it is necessary to obtain techniques that make it possible to analyze the dynamics of bubble formation over time.

The effects of isothermal heating for activation of the healing process has been discussed in the literature, with limited analysis on the effects of temperature and time on the pressure delivery mechanism [13]. Many studies use a standard cycle of 150 °C, for 30 min, to activate the healing mechanism [13, 27, 54–56]. Therefore, alternative self-healing cycles using EMAA as healing agent need to be investigated to achieve best performance. In this study, the effects of temperature, time, and particle size on the self-healing process of epoxy using EMAA as healing agent are evaluated.

4.2 Experimental

4.2.1 Materials

Specimens were produced using poly (ethylene-co-methacrylic-acid) (EMAA) from *SIGMA-ALDRICH* with a melt index of 60 g/10 min (190 °C/2.16 kg). Thermoplastic particles were cryogenically ground (*IKA A11*) and sieved into particle sizes larger than 355 µm and between 125 µm and 355 µm, henceforth referred to as simply $\geq 355 \mu\text{m}$ and $\geq 125 \mu\text{m}$, respectively. *Araldite GY 260* resin and *HY 951* hardener from *HUNTSMAN* were used as the epoxy substrate.

4.2.2 Melt Flow Rate (MFR) analysis

Melt Flow Rate (MFR) analyses were performed using a CEAST plastometer with a 1.2 kg weight mass at temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C. Samples were collected at specified time intervals, weighted, and converted to standard unit of $\frac{g}{10min}$. Results were fitted using simple exponent and Arrhenius methods.

4.2.3 Thermal analyses

TGA analysis of the EMAA was performed over a temperature range of 25 °C to 900 °C, with a heating rate of 5 °C/min, under nitrogen atmosphere with a flow rate of 50 ml/min. The TGA analysis for the epoxy was carried out over a temperature range of 25 °C to 450 °C with a rate of 10 °C/min under inert nitrogen atmosphere. The DSC analysis of the EMAA was

performed using heat-cool-heat cycles at a rate of 4 °C/min under inert nitrogen atmosphere, with the first heating up to 120 °C, cooling to room temperature and the second heating up to a maximum temperature of 600 °C. The DSC of the epoxy resin was also carried out using heat-cool-heat cycles, but with a rate of 10 °C/min, under inert nitrogen atmosphere. The first heating was conducted until a temperature of 250 °C, then cooling to room temperature and the second heating was again conducted until a temperature of 250 °C. These thermal analyses were carried out for the study of self-healing processes at temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C.

4.2.4 Hot stage microscopy

An alternative method for direct observation of bubbles formation was proposed using a custom-made hot stage microscopy apparatus composed by a petri dish supported by a heated hollow steel plate and direct lighting using a white LED (Fig. 4-1). A layer of EMAA powder was added directly to the petri dish or over an epoxy layer under controlled temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C. A digital microscope DINO-LITE AM4113/AD4113 SERIES was used to record the experiments. Light refraction from bubbles interface with EMAA is observed and counted based on contrast difference. Analyses started with the addition of the plate with the thermoplastic in the device and stopped at defined specific times after a maximum number of bubbles formed. All experiments were tested under atmospheric pressure. For the substrate preparation, petri dishes were used with the insertion of the epoxy resin Araldite GY 260 and the HY 951 hardener with a 100:13 ratio. After cure, these materials were post-cured in an oven at 100 °C for one hour. Experiments were conducted on two different substrates: glass and epoxy with thermoplastic powder of two different particle size: $\geq 355 \mu\text{m}$ and $\geq 125 \mu\text{m}$.



Figure 4-21: Hot stage microscopy apparatus.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Melt Flow Rate (MFR) analysis

The temperature dependence of viscosity can be fitted with various proposed models. Equation 4-1 and Equation 4-2 are related to the simple exponent and Arrhenius methods, respectively.

$$\eta(T_1) = \eta(T_0) \exp[-b(T_1 - T_0)] \quad (4-1)$$

$$\eta(T_1) = \eta(T_0) \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (4-2)$$

Figure 4-2 shows that both simple exponential and Arrhenius models can properly describe the MFR data measured as related to temperature.

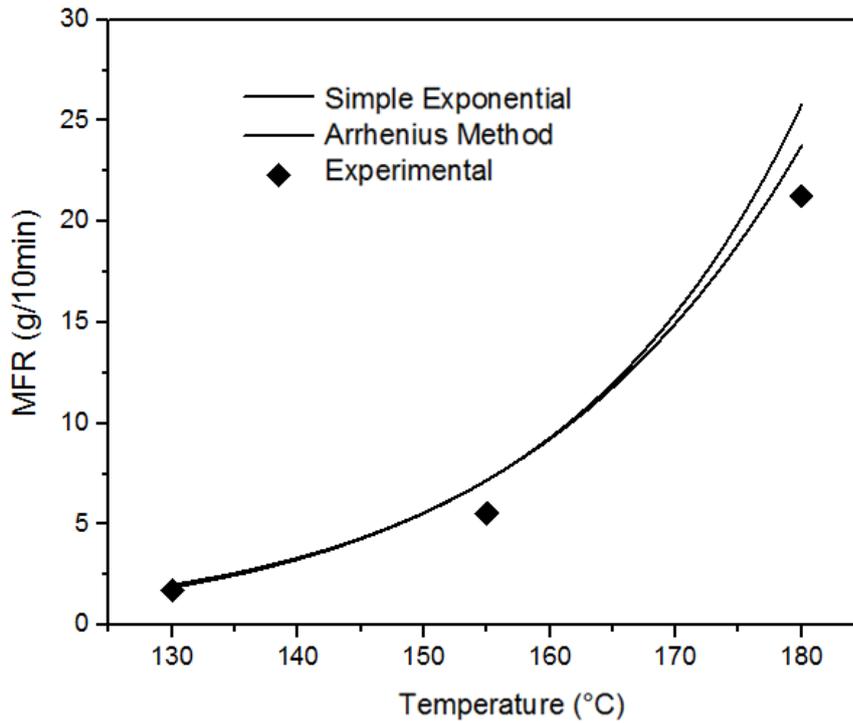


Figure 4-22: Comparative graphical analysis of the methods used to model the EMAA melt flow rate (MFR) vs. temperature.

The increase in temperature in MFR analysis produces a significant decrease in viscosity, which indicates a satisfactory EMAA's fluidity for its use as healing agent within the composite material. Table 4-1 shows a summary of the results and errors related to the performed experiment.

Table 4-1: Modeling used in MFI tests analysis.

Method	Temperature (°C)	MFR (g/10 min)	SumErr	SumVar	R²
	130	2.002			
Simple Exponent	155	5.562	62.606	845.400	0.926
	180	25.763			
	130	1.875			
Arrhenius	155	5.562	19.902	1070.293	0.981
	180	23.740			

4.3.2 Thermal analyses

Thermogravimetric curve (TG) and its first derivative with respect to time (DTG) indicated a temperature of 375 °C for the onset of mass variation of EMAA, as shown in Figure 4-3. This temperature is well above the three temperatures studied in this investigation (130 °C, 155 °C, and 180 °C), ensuring that for the temperatures of the cycles considered, there is no evidence of degradation which could interfere negatively in the performance of this material.

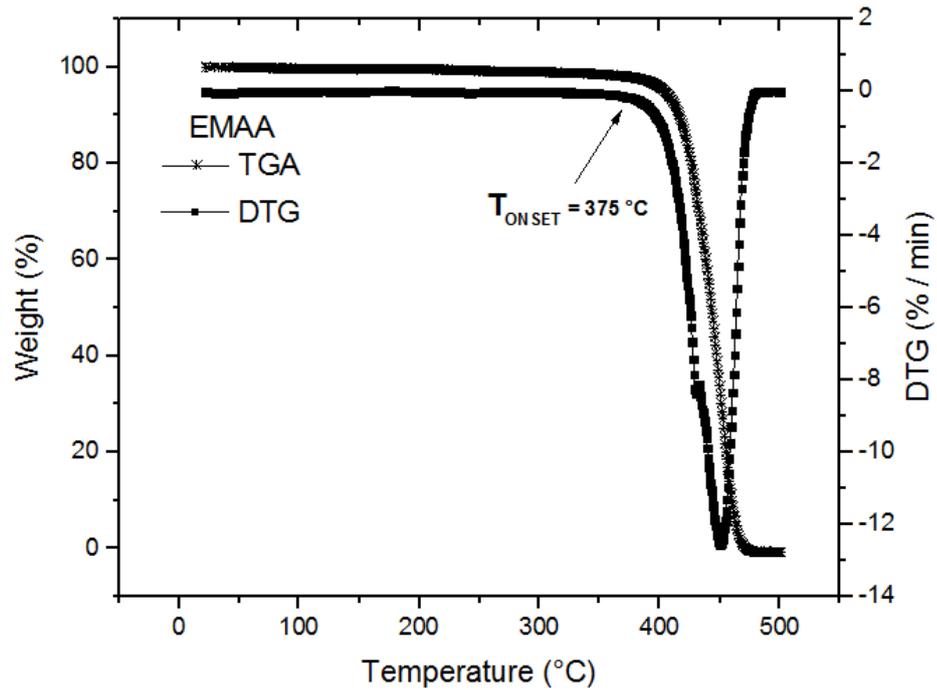


Figure 4-23: Thermogravimetric curve and its first derivative (TG and DTG) for the EMAA.

Results of DSC measurements performed on EMMA samples are shown in Figure 4-4 for the first and second heating. During the first heating stage, two endothermic peaks are specified at 50 °C and 91 °C, respectively. For the second heating, after erasing the thermal history of the material, a single endothermic peak was detected at approximately 89 °C. Therefore, this is the melting point for the second heating of the poly (ethylene-co-methacrylic acid) thermoplastic material, as confirmed in a published work [47].

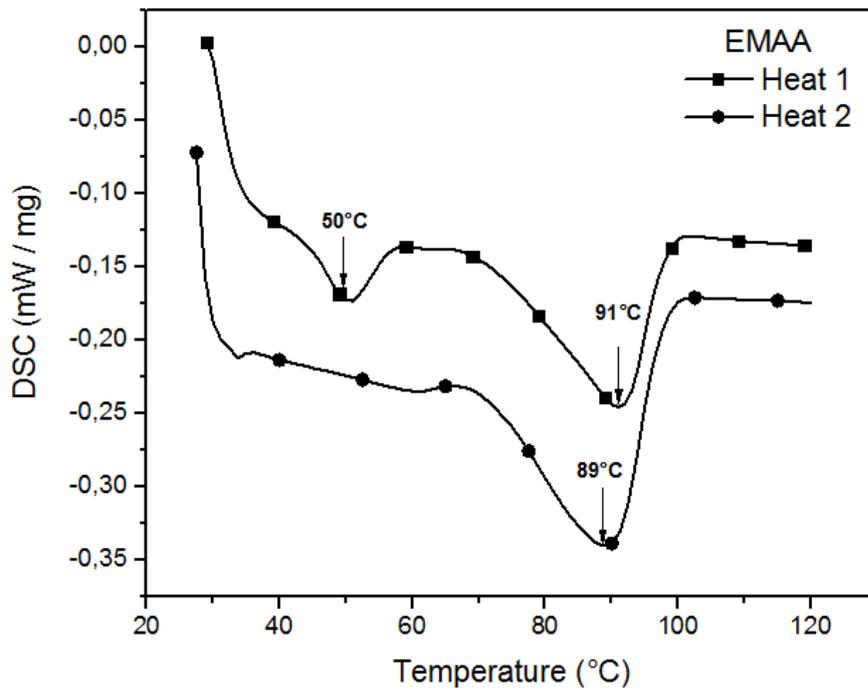


Figure 4-24: Differential scanning calorimetry (DSC) analysis for the EMAA.

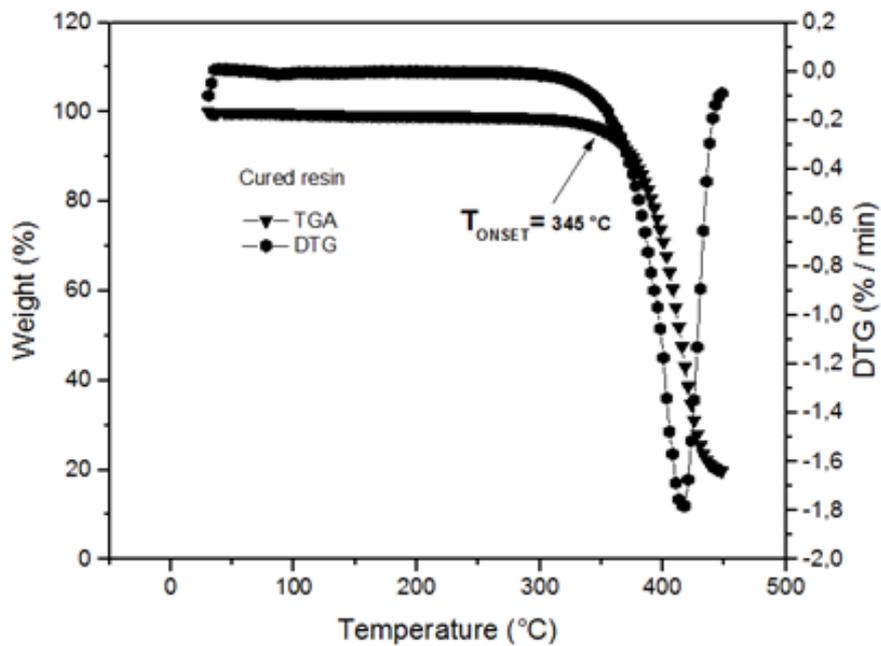


Figure 4-25: Thermogravimetric curve and its first derivative (TG and DTG) for the cured epoxy.

Thermogravimetric curve (TG) and its first derivative curve (DTG) were also evaluated for the cured epoxy resin (Fig. 4-5). The lowest temperature at which the onset of mass variation could be detected for the specific conditions of this analysis was approximately 345 °C. Thus,

there was no degradation for the temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C considered in this study.

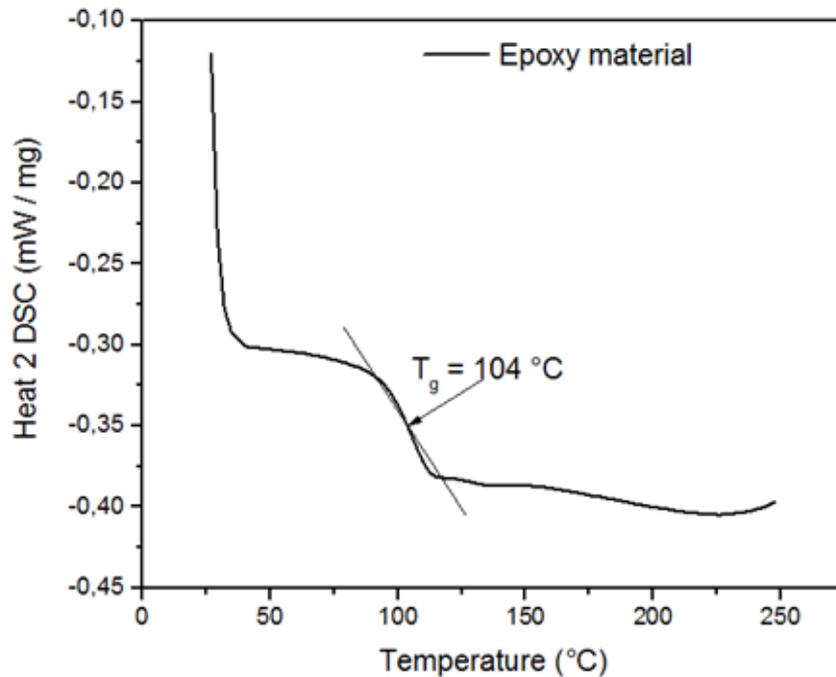


Figure 4-26: Differential scanning calorimetry (DSC) for the cured epoxy.

Figure 4-6 shows the DSC curve of the second heating stage relative to the analysis of the cured epoxy. Second-order transitions are characterized by the variation of heat capacity, however, without variations in enthalpy and absence of peaks the glass transition temperature (T_g) for the epoxy was determined at 104 °C.

Therefore, the temperatures of alternative self-healing cycles considered in this study (130 °C, 155 °C, and 180 °C) are above the melting point of the EMAA (89 °C), thus enabling the flow of thermoplastic to the crack plane. These temperatures are also below the onset of mass variation of EMAA (375 °C) and epoxy (345 °C). As proposed in previous works [14,17,46,47,52], the healing agent needs to have the mobility to flow into damaged zones without any significant effect regarding the material's rigidity and structural integrity. Thus, the healing temperature must be above the T_m of the thermoplastic, yet below the T_g of the thermoset matrix. However, for a better adhesion between the epoxy and EMAA, the healing temperature needs to be above T_g of the epoxy network [14], which in this case was 104 °C.

4.3.3 Hot-stage microscopy

The hot stage microscopy apparatus proved effective for analyzing bubble formation and collapse during heating, under atmospheric pressure, using glass or epoxy substrate. Analyses of EMAA on glass substrate demonstrated bubbles' formation, which were trapped during the melting stage of the granules. This process was followed by sintering with reduction of the bubbles. In contrast, results from EMAA on epoxy substrate indicated a continuous formation of bubbles and no visible sintering process.

Temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C were used for the tests with particle sizes of $\geq 355 \mu\text{m}$ and $\geq 125 \mu\text{m}$. The number of bubbles provided by the software for each image - at any time - was normalized by subtracting from the number of bubbles of the first image. Thus, for all experiments, the normalized number of bubbles of the first point referring to the first image is always zero, and this value changes in the sequence of images. Normalization was used to observe the progress of bubble formation and collapse.

Table 4-2 shows processing time and the number of bubbles for each EMAA particle size, at temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C.

Table 4-2: Bubbles observation for EMAA on glass substrate-

Temperature (°C)	Particle size (µm)	Experimental time (min)	Number of bubbles (N)		
180	355	14.4	145		
		12.8	160		
		11.2	158		
		9.6	160		
		8.0	190		
		6.4	291		
		4.8	419		
		17.6	36		
		15.4	32		
180	125	13.2	38		
		11.0	27		
		8.8	54		
		6.6	157		
		4.4	642		
		40.4	38		
		35.1	86		
		29.7	137		
		24.3	164		
155	355	19.0	185		
		13.6	200		
		8.3	210		
		34.1	64		
		29.5	81		
		24.8	114		
		20.2	171		
		15.5	210		
		10.9	297		
155	125	6.2	359		
		45.0	87		
		39.0	91		
		33.0	96		
		27.0	91		
		21.0	94		
		15.0	104		
		9.0	102		
		41.8	364		
130	355	36.1	376		
		30.4	383		
		24.7	427		
		19.0	434		
		13.3	449		
		7.6	496		
		130	125	36.1	376
				30.4	383
				24.7	427
19.0	434				
13.3	449				
7.6	496				

Table 4-3 shows the initial sintering time for EMAA on glass substrate. The results suggest shorter times to start the sintering process at greater temperatures. The same behavior was observed for particle size $\geq 355 \mu\text{m}$ and $\geq 125 \mu\text{m}$. The time for initial bubbles formation related to sintering were obtained by separating images from the video recording. Then, this video recording was turned into frames, and the initial times could be defined.

Table 4-3: Initial sintering time the EMAA on glass substrate.

Temperature (°C)	Particle size (μm)	Time (min)	Initial number of bubbles (N)
180	355	1.6	419
180	125	1.4	642
155	355	2.9	210
155	125	1.5	359
130	355	3.0	102
130	125	1.9	496

Considering the images in Figure 4-7 and Figure 4-8 for EMAA on glass substrate, at a temperature of 130 °C, regardless of particle size, the bubble collapse process could not be fully observed with the times used. At temperatures of 155 °C and 180 °C, the collapse of the bubbles occurred. Thus, the effect of temperatures in the bubble formation and collapse processes can be observed. At atmospheric pressure air bubbles are formed and trapped during sintering and subsequent melting of EMAA.

Figure 4-7 shows images of $\geq 355 \mu\text{m}$ particles on glass substrate. Image A1 (3.0 min), A2 (2.8 min) and A3 (1.6) are the time of initial sintering process, for temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C, respectively. B1 (24 min), B2 (21.6 min) and B3 (8 min) are the intermediate points in the sintering process, while C1 (41.8 min), C2 (40.4) and C3 (14.4 min) correspond to the final time studied on this process, for the same temperatures. Complete collapse of bubbles can be observed in images C2 and C3, corresponding to the final times studied for temperatures of 155 °C, and 180 °C, respectively.

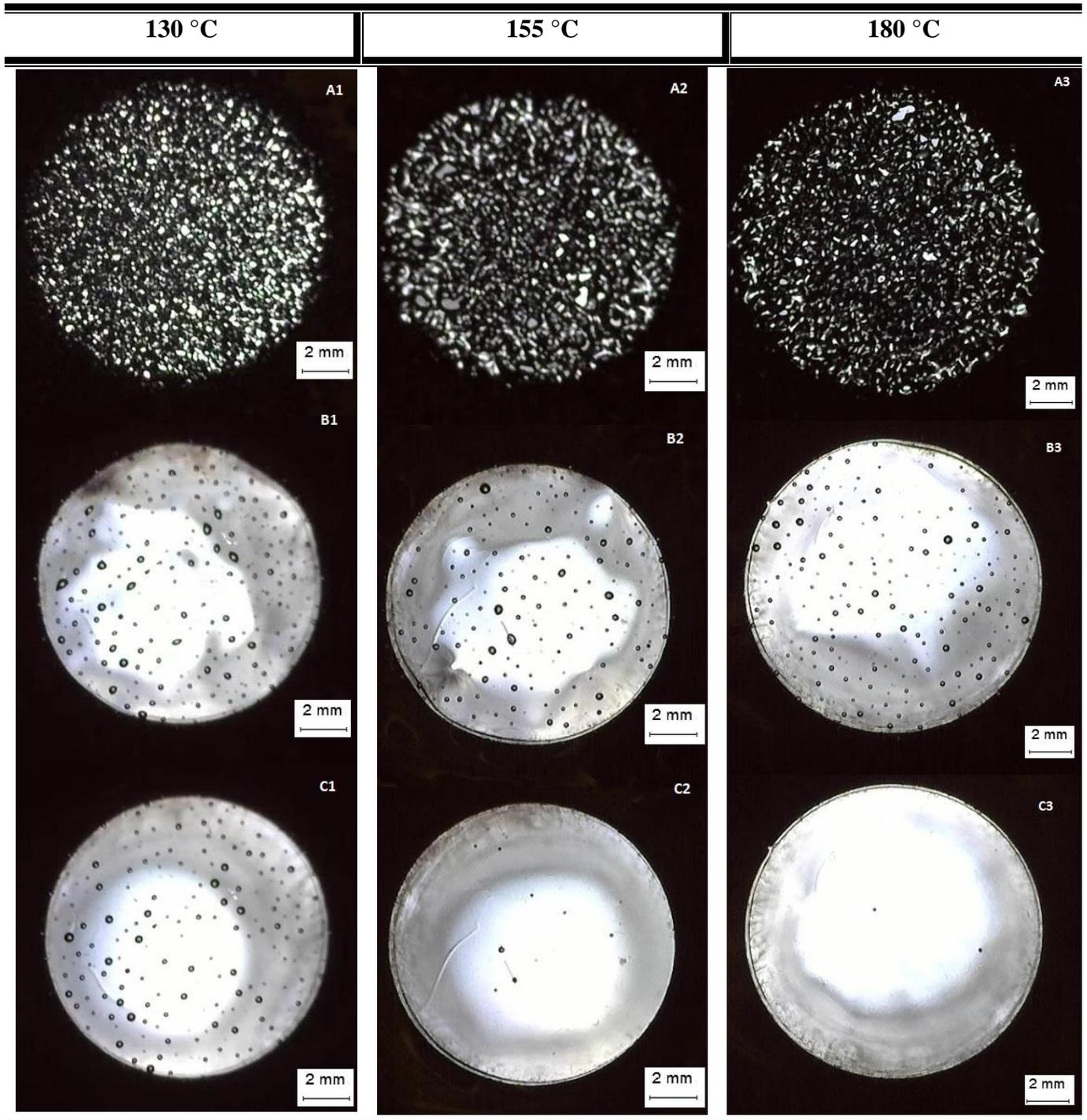


Figure 4-7: Bubble formation process: EMAA $\geq 355 \mu\text{m}$ on glass substrate.

T1 = 130 °C: A1: 3.0 min, B1: 24 min, C1: 41.8 min; T2 = 155 °C: A2: 2.8 min, B2: 21.6 min, C2: 40.4 min; T3 = 180 °C: A3: 1.6 min, B3: 8 min, C3: 14.4 min.

Figure 4-8 shows images of $\geq 125 \mu\text{m}$ particles on glass substrate. Images A1 (1.9 min), A2 (1.55 min) and A3 (1.4 min) are the time of initial sintering process, for temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C, respectively. Images B1 (21.8 min), B2 (17.8 min) and B3 (11 min) are the intermediate points in the sintering process, while C1 (41.8 min), C2 (34.1 min)

and C3 (14.4 min) correspond to the final time studied on this process, for the same temperatures. As observed with particle size $\geq 355 \mu\text{m}$, complete collapse of bubbles was observed in images C2 and C3, corresponding to the final times studied for temperatures of 155 °C, and 180 °C, respectively.

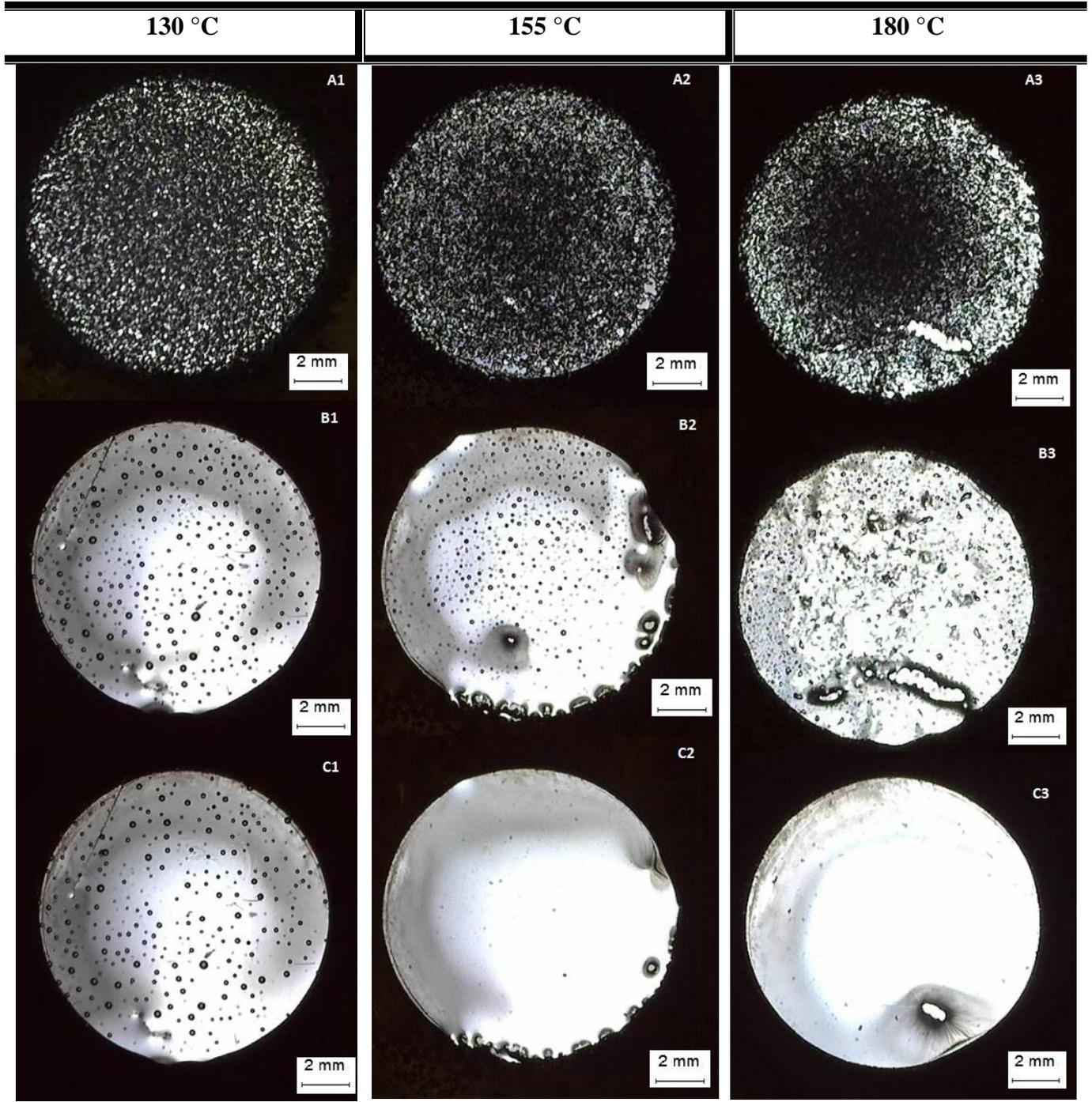


Figure 4-8: Bubble formation process: EMAA $\geq 125 \mu\text{m}$ on glass substrate.

T1 = 130 °C: A1: 1.9 min, B1: 21.8 min, C1: 41.8 min; T2 = 155 °C: A2: 1.55 min, B2: 17.8 min, C2: 34.1 min; T3 = 180 °C: A3: 1.4 min, B3: 11 min, C3: 14.4 min.

In Figure 4-9, for particle size $\geq 355 \mu\text{m}$, no reduction in the number of bubbles was observed at the temperature of $130 \text{ }^\circ\text{C}$. However, at temperatures of $155 \text{ }^\circ\text{C}$ and $180 \text{ }^\circ\text{C}$, the bubbles collapsed with increasing time. For particle size $\geq 125 \mu\text{m}$, bubbles collapsed with increasing time for all temperatures, as shown in Figure 4-10. In addition, when smaller particles are used, the collapse occurred at higher rates. Thus, smaller grains favored bubble collapse.

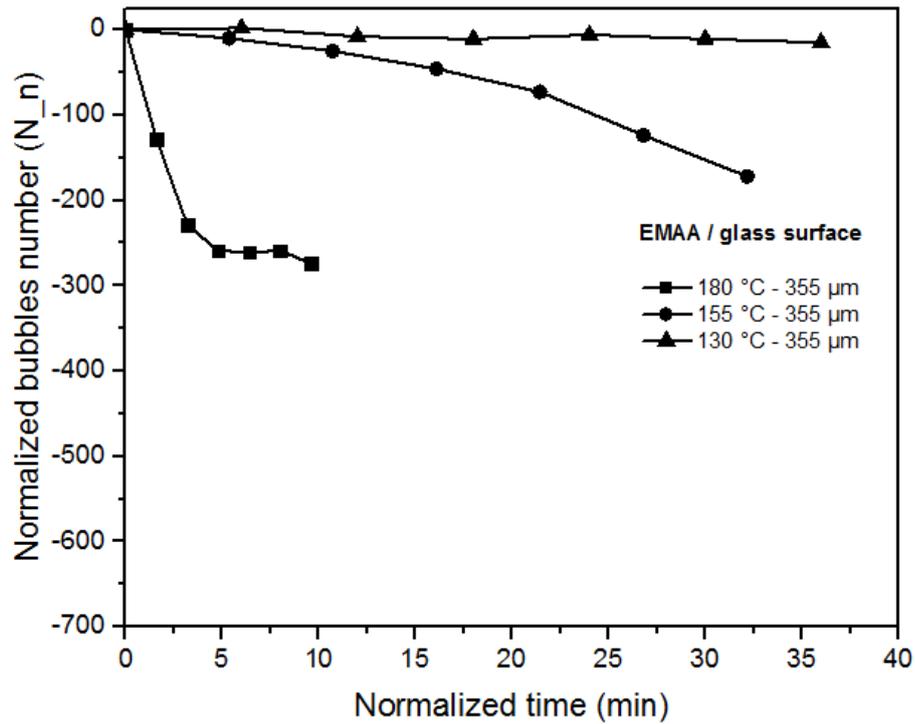


Figure 4-9: Normalized number of bubbles with time to the EMAA on glass substrate. Temperatures of $130 \text{ }^\circ\text{C}$, $155 \text{ }^\circ\text{C}$ and $180 \text{ }^\circ\text{C}$ were tested with a particle size $\geq 355 \mu\text{m}$.

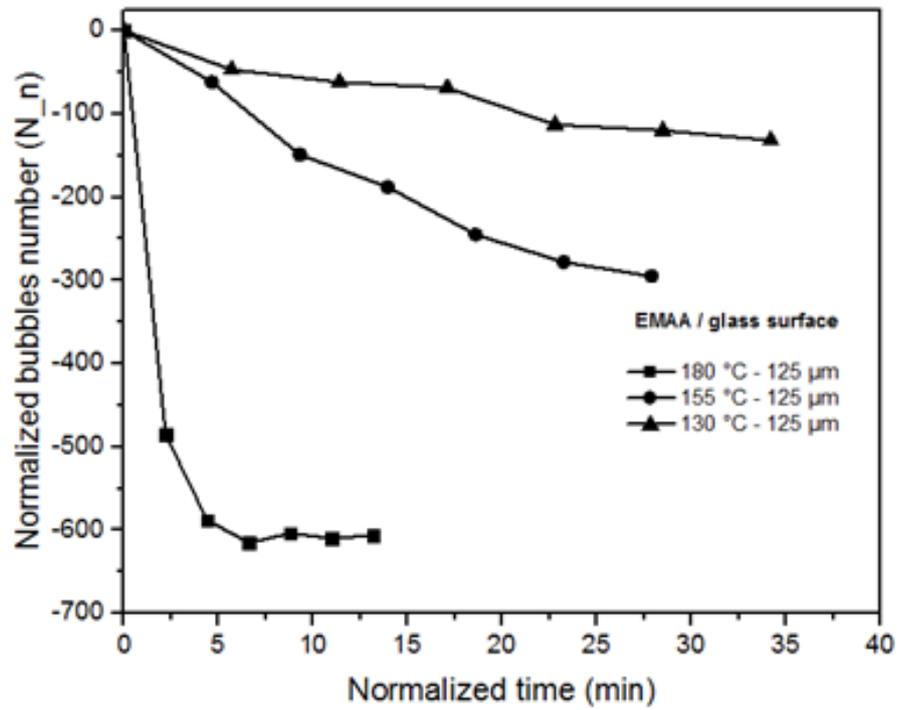


Figure 4-10: Normalized number of bubbles with time to the EMAA/glass substrate. Temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C were tested with a particle size $\geq 125 \mu\text{m}$.

In the case of EMAA on epoxy substrate, results are shown in Table 4-4. The behavior observed was not the same as compared to EMAA on glass substrate.

Tabela 4-4: Bubbles formation to EMAA on epoxy substrate.

Temperature (°C)	Particle size (µm)	Experimental time (min)	Number of bubbles (N)
180	355	17.0	649
		15.0	566
		13.0	547
		11.0	473
		9.0	421
		7.0	307
		5.0	191
		19.0	422
180	125	17.6	406
		15.2	369
		12.8	331
		10.4	311
		8.0	281
		5.6	221
		44.1	218
		40.5	218
155	355	34.7	214
		28.8	170
		23.0	126
		17.1	91
		11.3	59
		43.2	581
		38.3	536
		32.4	473
155	125	26.6	416
		20.7	361
		14.9	293
		9.0	188
		47.0	603
		41.0	450
		35.0	494
		29.0	523
130	355	23.0	509
		17.0	497
		11.0	483
		45.0	603
		40.1	450
		34.2	494
		28.4	523
		22.5	509
130	125	16.7	497
		10.8	483

Table 4-5 exhibits the initial sintering process time to the EMAA on epoxy substrate. Time for the initial sintering process has increased as compared to EMAA on glass substrate. The bubble formation process on epoxy substrate is influenced by chemical interactions existing between epoxy and EMAA. Thus, longer times for the initial formation of bubbles were necessary due to chemical reactions between the thermoplastic and thermoset material.

Table 4-5: Initial sintering time the EMAA on epoxy substrate.

Temperature (°C)	Particle size (µm)	Time (min)	Initial bubbles number (N)
180	355	2.8	369
180	125	3.2	214
155	355	5.4	473
155	125	3.2	494
130	355	4.5	603
130	125	5.0	483

Figure 4-11 shows the bubble formation process of EMAA with particle size $\geq 355 \mu\text{m}$ on epoxy substrate when subjected to temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C. For temperatures of 130 °C and 155 °C, the total analysis time was 45 min. At 180 °C, the total analysis time was 20 min.

At 130 °C (≥ 355 particle size) the initial formation of bubbles (Fig. 4-11 A1) occurred at approximately 4.5 min. For the period corresponding to half of the test time (Fig. 4-11 B1), the number of bubbles formed was noticeably greater and, at the end of the process at 45 min (Fig. 4-11 C1), the number of bubbles continued to increase. That is, the number of bubbles increased over time. At the temperature of 155 °C (≥ 355 particle size), the initial bubble formation (Fig. 4-11 A2) occurred at approximately 5.4 min. At the intermediate time (Fig. 4-11 B2), the number of bubbles is noticeably greater and, at 45 min (Fig. 4-11 C2) the number of bubbles was even greater. For the temperature of 180 °C (≥ 355 particle size), the process

started after approximately 2.8 min (Fig. 4-11 A3). There is also an increasing number of bubbles formation with time (Fig. 4-11 B3 and C3).

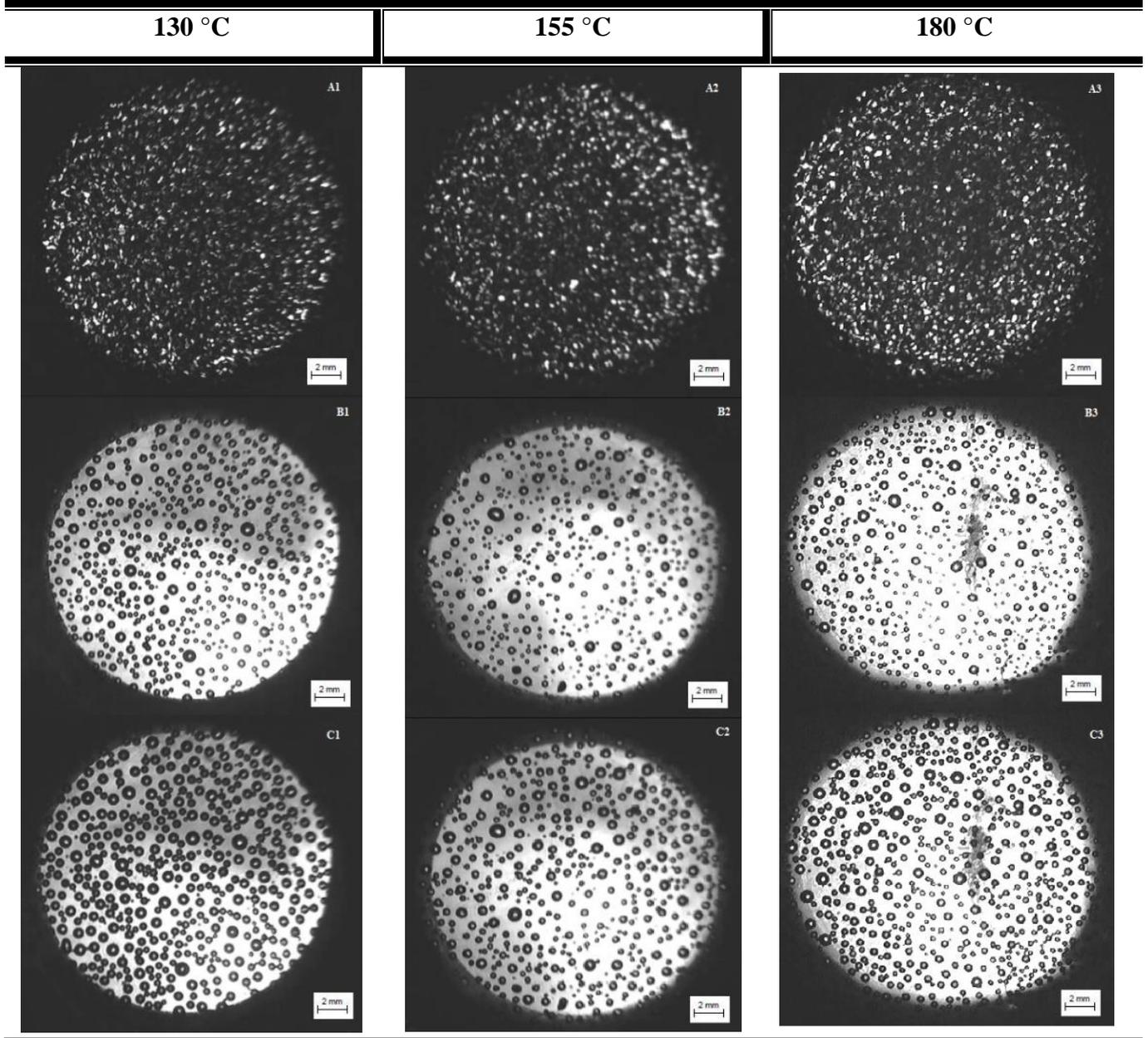


Figure 4-11: Bubble formation process: EMAA ≥ 355 μm on epoxy substrate.

T1 = 130 °C: A1: 4.5 min, B1: 22 min, C1: 45 min; T2 = 155 °C: A2: 5.4 min, B2: 22 min, C2: 45 min; T3 = 180 °C: A3: 2.8 min, B3: 10 min, C3: 20 min.

According to results presented in Figure 4-12, a greater rate in bubble formation was observed for the temperature of 180 °C. After a period, there is an apparent stability in the normalized number of bubbles at 155 °C and even a tendency of decrease at 130 °C. However, at 180 °C, the time studied was not sufficient to observe any decrease in the number of bubbles.

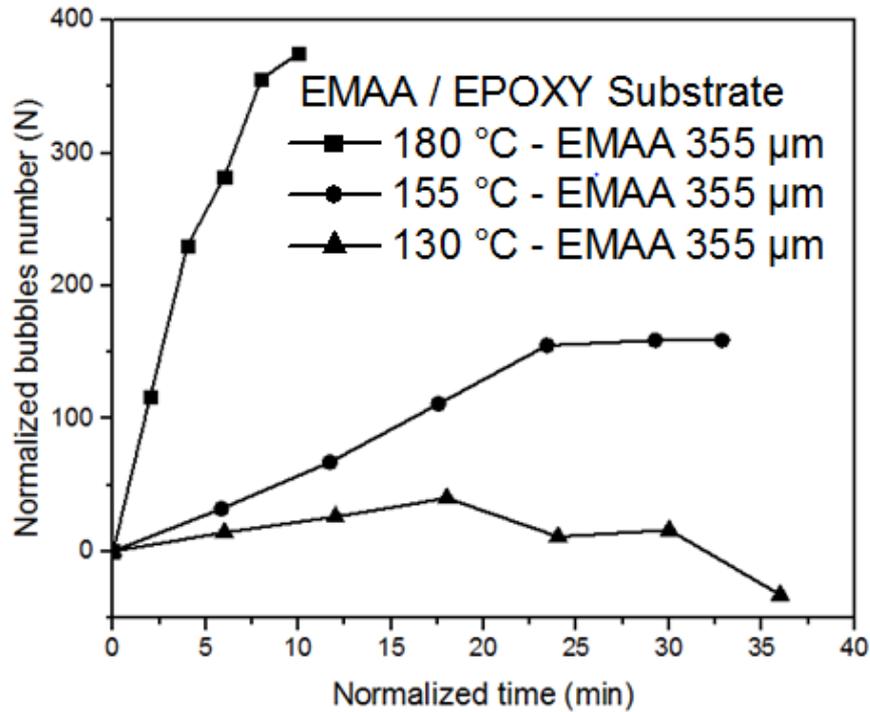


Figure 4-12: Normalized number of bubbles observed over time for temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C for EMAA \geq 355 μm on epoxy substrate.

According to the observations, in some cases a decrease in number of bubbles does not imply a smaller bubble content, but a coalescence process in which smaller bubbles are combined into larger bubbles. Thus, initially the number of bubbles increased with time until reaching a maximum. After that, visible bubbles continue to increase in area, and coalesce into other bubbles as shown in Fig. 4-13.

Chemical interactions between the EMAA and epoxy must be considered in this process. Poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) is considered an immiscible healing agent and the effect of the healing with immiscible healing agents is due to expansion (miscible agents involve diffusion processes) [11]. Previous studies have shown that at temperatures below the melting point (T_m) of EMAA and below the T_g of epoxy, interactions between EMAA and epoxy occur via hydrogen bonding, non-covalent bonding and ionic associations [15,47,51,53]. If non-covalent bonds epoxy/EMAA are formed during epoxy curing at lower temperatures, the mechanism of condensation during self-healing at higher temperatures will be facilitated, thus improving healing. This inhibits the consumption of carboxylic acid groups earlier in the epoxy cure process. Hence, a design of an appropriate cure profile has been proposed that includes a low temperature cure step below the melting point of EMAA prior to cure at temperatures above the EMAA melting point [47].

For higher temperatures, above the T_m of the EMAA, bubbles are formed due to a condensation esterification reaction. Condensates coalesce into the EMAA by forming bubbles that become larger during processes above T_g of the epoxy resin. Then, the pressure delivery mechanism pushes the thermoplastic to the damaged regions. After cooling, hydrogen bonding are formed at the fracture surfaces triggering a better adhesion between the EMAA and epoxy and an improved healing [14]. As a result of these reactions, water is produced at the epoxy and EMAA interface forming bubbles that are embedded into the thermoplastic and stay dormant until activated by heat [14,17,47,57].

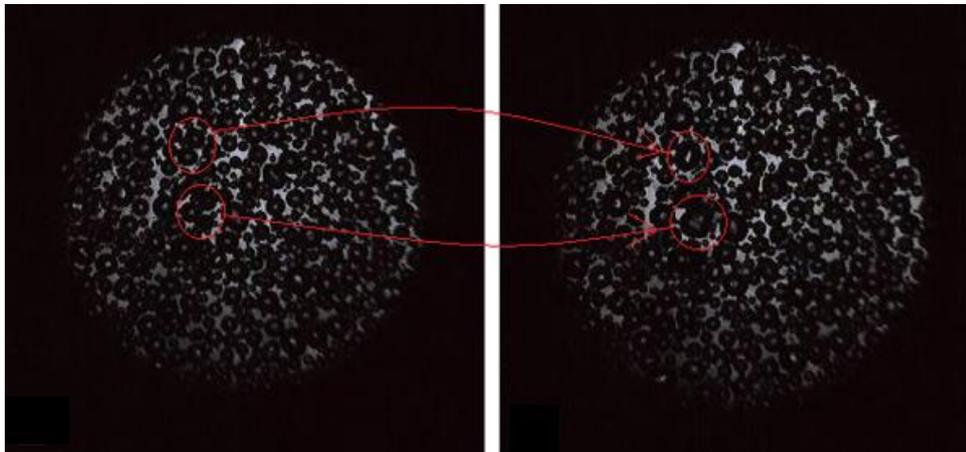


Figure 4-13: The number of bubbles to an EMAA on epoxy substrate. Number of bubbles increases with time until a maximum number of bubbles. After that, the coalescence process starts.

In Figure 4-14, results of experiments carried out with EMAA particle size $\geq 355 \mu\text{m}$ on the epoxy substrate are summarized for the observed times. At 180°C , the total time relative to the normalized time of 10 min is approximately 17 min (absolute time) for the maximum number of bubbles formed. For the temperature of 155°C , the absolute time relative to the normalized time of 22.5 min is approximately 35 min, and the total time relative to the normalized time for a temperature of 130°C is about 41 min. Thus, for the temperatures of 180°C , 155°C , and 130°C , the maximum number of bubbles accomplished are in times of 17 min, 35 min and 41 min, respectively. Furthermore, at temperatures of 130°C , 155°C , and 180°C , epoxy reacts with some acid functional groups from the EMAA, generating hydroxyl groups as a result. These hydroxyl groups react with EMAA acid groups still available with the presence of tertiary amine-catalyst covalent bonds among EMAA and epoxy. Beyond these aspects, amine covalent bonds are formed between EMAA and epoxy. The result of these processes is a release of a small number of molecules of water [52]. In this way, the time to accomplish a

maximum number of bubbles (Fig. 4-12) will be a result of significant consumption of these reactions. That is, before these times, there were available a greater number of acid functional groups to react. After that, these groups were consumed.

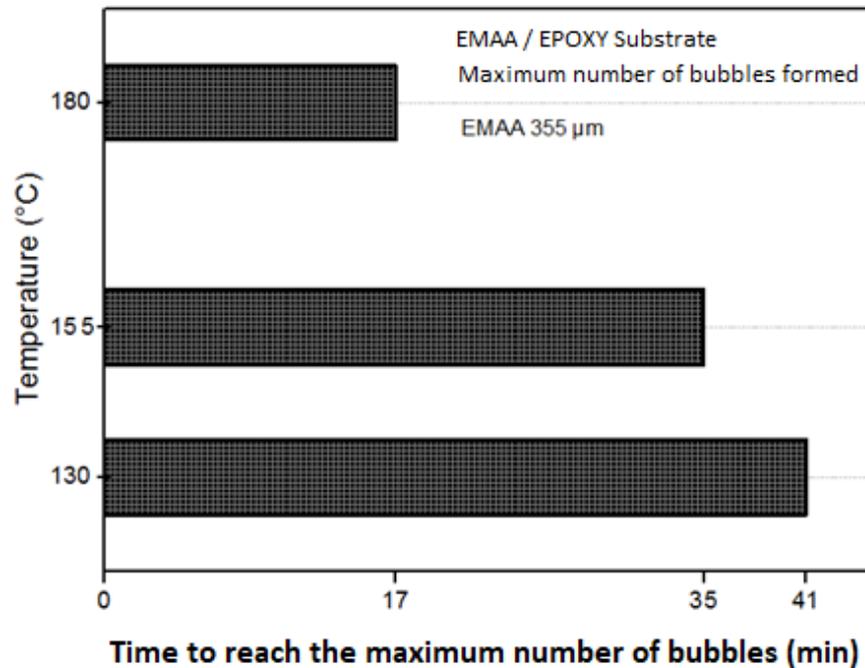


Figure 4-14: Total observed times relative to the normalized times for maximum number of bubbles at temperatures of 180 °C, 155 °C and 130 °C (EMAA \geq 355 μ m on epoxy substrate).

Figure 4-15 shows the bubble formation process overtime for EMAA with particle size \geq 125 μ m and the epoxy substrate. As it can be observed, the number of bubbles increased with time. For the temperature of 130 °C the process started at approximately 5.0 min (Fig. 4-15 A1) and progressed until the end of the 45 min (Fig. 4-15 B1 and C1). The time to reach a maximum number of bubbles was 17.5 min, approximately. At a temperature of 155 °C, bubble formation started at approximately 3.2 min (Fig. 4-15 A2) and progressed without reaching the maximum number during the test. The same occurred with the temperature of 180 °C - which showed an initial bubble formation at approximately 3.2 min, with continuous increase in number of bubbles until the maximum time observed of 20 min (Fig. 4-15 C3).

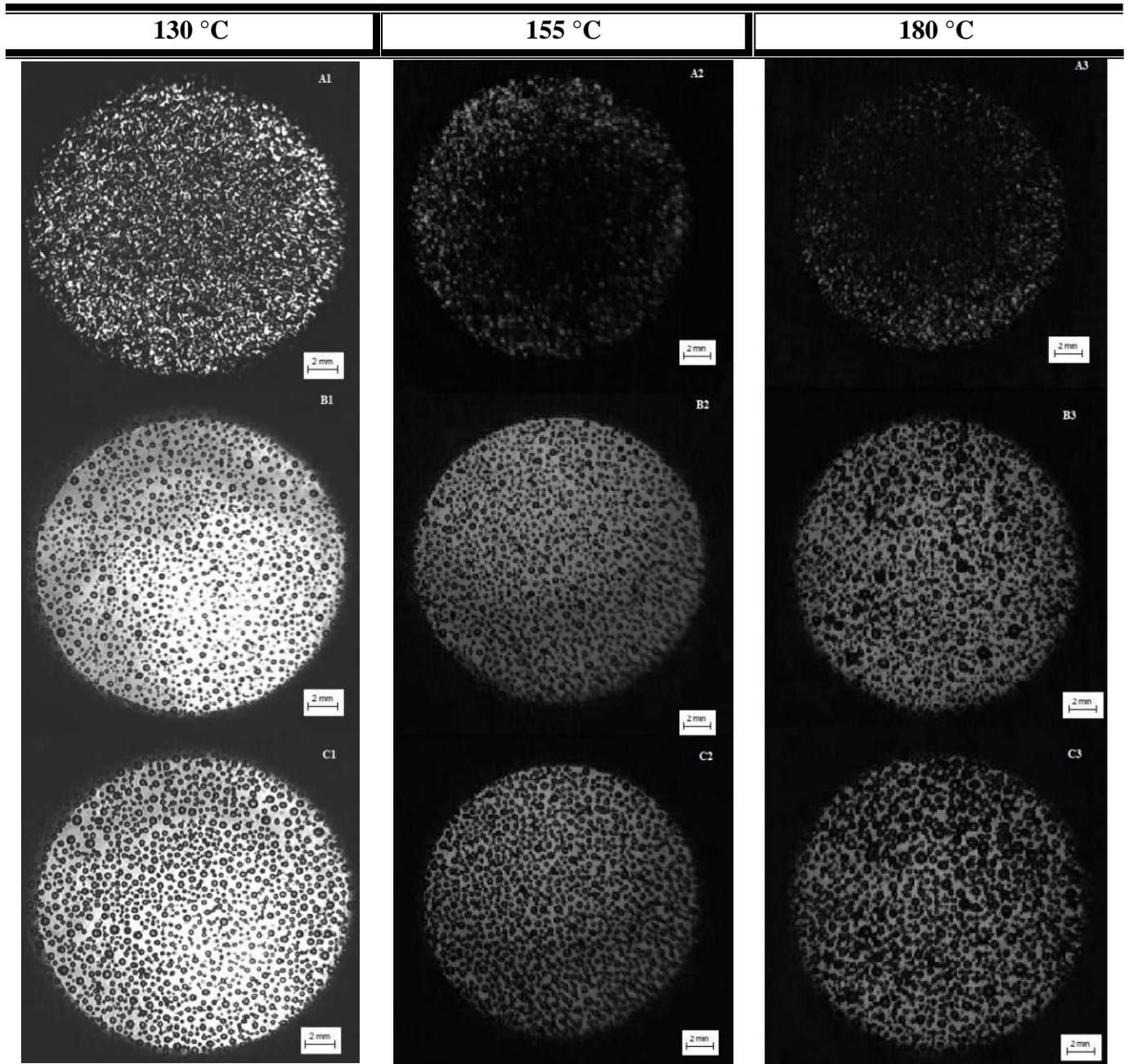


Figure 4-15: Bubble formation process: EMAA $\geq 125 \mu\text{m}$ on epoxy substrate.

T1 = 130 °C: A1: 5.0 min, B1: 22 min, C1: 45 min; T2 = 155 °C: A2: 3.2 min, B2: 22 min, C2: 45 min; T3 = 180 °C: A3: 3.2 min, B3: 10 min, C3: 20 min.

The analysis of the EMAA on epoxy substrate, for the EMAA particle size $\geq 125 \mu\text{m}$, suggested a different aspect from that observed for the EMAA particle size $\geq 355 \mu\text{m}$. However, in both cases, the increase in normalized number of bubbles occurs. For EMAA particle size $\geq 125 \mu\text{m}$ the rates of growth in number of bubbles for the three temperatures of 130 °C, 155 °C,

and 180 °C were very similar. In addition, the number of bubbles did not reach a maximum over the time of the observation, as shown in Figure 4-16.

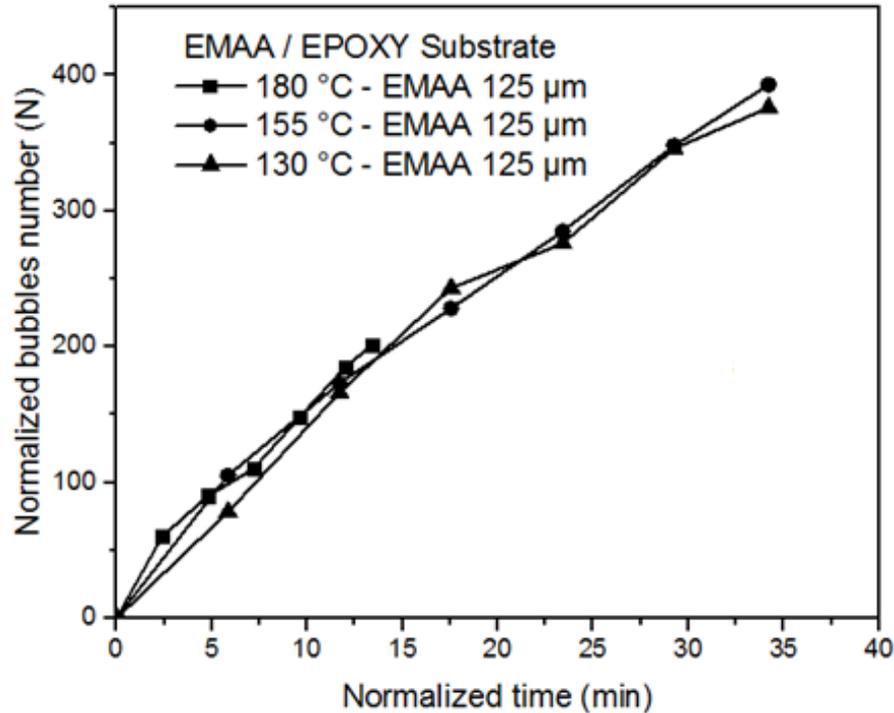


Figure 4-16: Normalized number of bubbles observed over time for temperatures of 130 °C, 155 °C and 180 °C for EMAA \geq on 125 μm epoxy substrate.

It has been demonstrated in previous works that a greater interfacial area of thermoplastic particles has a greater effect on the final properties of the material as compared to unmodified sample [48]. This may be due to alterations in the epoxy network throughout the region close to EMAA particles during cure, thus forming an interphase between EMAA and epoxy. The smaller EMAA particles have a more robust anchoring to the epoxy phase when compared to greater particles. With smaller particles, the greater interphase may contribute to greater entanglement and molecular interactions, resulting in a more significant amount of chemical bonds per unit volume of material [46]. Consequently, smaller particles and greater interphase create more chemical bonds per unit volume during cure [48], thus improving self-healing mechanisms.

In this study, for EMAA particle size $\geq 125 \mu\text{m}$ on epoxy substrate, the temperature of 180 °C produced no difference in growth rate of number of bubbles as compared to lower temperatures (130 °C and 155 °C) (Fig. 4-16). For the same volume fraction of the EMAA in a mixture with epoxy, smaller particles have a greater interfacial area per unit volume when

compared to larger particles. Then, more chemical reactions occur per unit volume of the material and the effect is delay in curing reactions [46]. Thus, this seemed to be the dominant effect, which resulted in the same rate of bubble formation for the three temperatures studied. Additionally, this delay in the curing process observed with smaller particle size generates more unreacted acid groups from EMAA that are available to react. Consequently, the mechanism observed in Figure 4-16 seems not to have reached enough experimental time to consume the available groups.

The diffusion processes between ionomers polymers and the water bubbles formed have been described in the literature [58]. Poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) are ionomer polymers composed of three phases called ionic multiplets, amorphous matrix, and crystalline lamellae of polyethylene. Moreover, diffusion of water throughout EMAA occurs in the amorphous matrix preferentially [58]. Thus, when there are available functional groups to react between EMAA and epoxy, the increase in temperature generates an increase in water bubbles concentration and promotes an increase in the size of the bubbles. After that, when reactive groups are consumed, there is no more pressure to fuel the pressure delivery mechanism. The consequence is a water diffusion process throughout the amorphous phases of the EMAA. The process is illustrated in Figure 4-17.

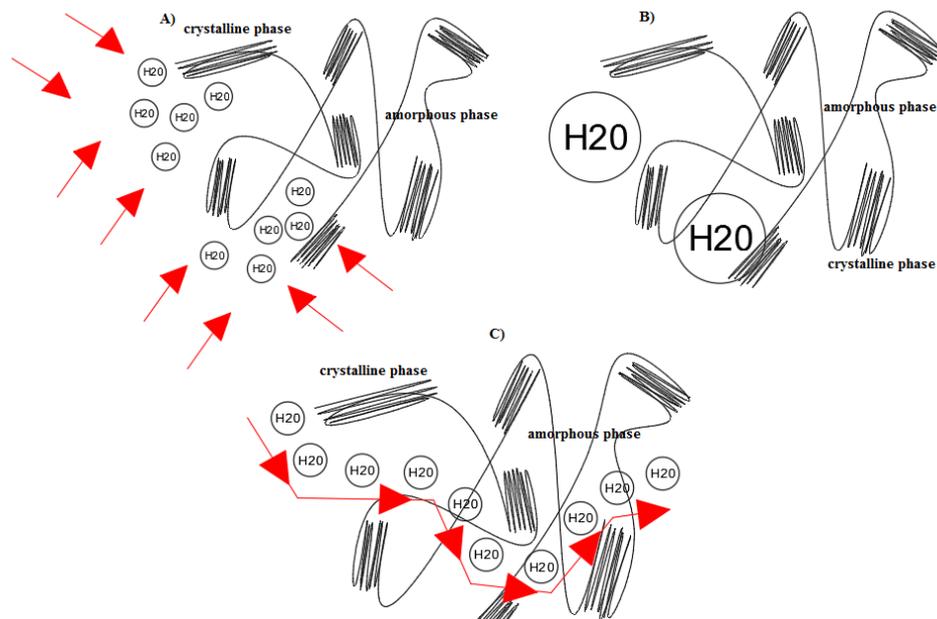


Figure 4-17: Diffusion process between ionomeric three-phase structure and water content bubbles. A) and B) There are functional reactive groups available and water content coalesces. C) Functional reactive groups are consumed and there is a water diffusion process throughout amorphous regions of EMAA.

In the self-healing approach with pressure delivery mechanism, bubbles are formed at the initial stage of healing and eliminated afterwards, at the end of the healing process. In this context, healing time needs to be adjusted to reach a stage in the process in which functional groups are consumed, the diffusion process occurs (Fig. 4-17 B), and bubbles collapse. In the present study, higher growth rate of number of bubbles was observed at the highest temperature (180 °C) and for largest particles ($\geq 355 \mu\text{m}$). The water diffusion process throughout the amorphous regions of the EMAA can trigger a significant reduction in the bubbles content at the final stage of healing.

Particle size $\geq 125 \mu\text{m}$ has larger interfacial area, leading to more efficient healing than those of size $\geq 355 \mu\text{m}$. On the other hand, this larger interfacial area results in more chemical reactions occur per unit volume of the material and delay in curing reactions. Thus, the times studied were not sufficient to consume the entire functional reactive groups and, consequently, were not enough to start the process of bubbles reduction.

In this investigation, the experiments were conducted under atmospheric pressure and with an EMAA content greater than expected for the addition in epoxy for self-healing purposes. For EMAA embedded in epoxy, fewer bubbles are expected. Also, longer times proved necessary for the collapse of bubbles. Bubbles or voids in a polymer matrix are known to impart mechanical properties. The understanding of stages after the pressure delivery mechanism regarding bubble elimination is crucial. Further studies are still necessary to investigate the process of eliminating bubbles in the epoxy substrate so that this repair mechanism can be applied to structural components without compromising the mechanical properties.

4.4 Conclusions

Pressure delivery self-healing mechanism for epoxy with embedded polyethylene-co-methacrylic acid (EMAA) particles was studied. Bubbles formed are expected to push the molten thermoplastic into the damaged region and bind the fracture surfaces together upon cooling. Temperature, time, and particle size were the variables considered. The process of bubble formation and collapse was studied on glass and epoxy substrates, considering EMAA particle sizes larger than $355 \mu\text{m}$ and between $125 \mu\text{m}$ and $355 \mu\text{m}$ and repair temperatures of 130 °C, 155 °C, and 180 °C, thus above the melting point of the EMAA (89 °C) and below the onset of degradation of EMAA (375 °C) and epoxy (345 °C). The concept of bubble formation followed by collapse was demonstrated on glass substrate. The results also suggested a greater

potential for pressure delivery self-healing mechanism applied to polymers using smaller particles at higher healing temperature (180 °C). Further studies are still necessary to investigate the time needed for the available functional groups from EMAA, epoxy hydroxyl and amine to be consumed so that self-healing can be achieved without bubbles at the end of the process.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The National Council for Scientific and Technological Development – CNPq is also acknowledged for the financial support.

References

- [11] S.M. Makenan, M.S. Mohd, Effect of using miscible and immiscible healing agent on solid state self-healing system, *AIP Conf. Proc.* 1614 (2014) 288–294. <https://doi.org/10.1063/1.4895210>.
- [13] K. Pingkarawat, C.H. Wang, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Self-healing of delamination cracks in mendable epoxy matrix laminates using poly[ethylene-co-(methacrylic acid)] thermoplastic, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1301–1307. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.010>.
- [14] C. Dell’Olio, Q. Yuan, R.J. Varley, Epoxy/Poly(ethylene-co-methacrylic acid) blends as thermally activated healing agents in an epoxy/amine network, *Macromol. Mater. Eng.* 300 (2015) 70–79. <https://doi.org/10.1002/mame.201400126>.
- [15] S. Meure, D.Y. Wu, S.A. Furman, FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin, *Vib. Spectrosc.* 52 (2010) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.09.005>.
- [17] R.J. Varley, F. Charve, EMAA as a healing agent for mendable high temperature epoxy amine thermosets, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1073–1080. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.01.018>.
- [27] C.H. Wang, K. Sidhu, T. Yang, J. Zhang, R. Shanks, Composites : Part A Interlayer self-healing and toughening of carbon fibre / epoxy composites using copolymer films, *Compos. Part A* 43 (2012) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.020>.
- [29] B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, Self-Healing Polymers and Composites, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 179–211. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532>.
- [46] B.L. Silva, C. Gomes de Moura Filho, J.D. Diniz Melo, A.P. Cysne Barbosa, The role of poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) on cure kinetics and thermomechanical properties of epoxy, *Polym. Bull.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03650-9>.
- [47] K. Pingkarawat, C.D. Olio, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) as an efficient healing agent for high performance epoxy networks using diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), *Polymer (Guildf.)* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.054>.
- [48] A. Azevedo do Nascimento, F. Fernandez, F. S. da Silva, E. P.C. Ferreira, J.D. José, A.P. Cysne Barbosa, Addition of poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) as self-healing

- agent to carbon-epoxy composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 137 (2020) 106016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106016>.
- [49] M. Mobaraki, M. Ghaffari, M. Mozafari, Self-healing polymers for composite structural applications, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817354-1.00003-x>.
- [50] I.L. Hia, V. Vahedi, P. Pasbakhsh, Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications, *Polym. Rev.* 56 (2016) 225–261. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1106555>.
- [51] S. Meure, R.J. Varley, D.Y. Wu, S. Mayo, K. Nairn, S. Furman, Confirmation of the healing mechanism in a mendable EMAA-epoxy resin, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 524–531. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.021>.
- [52] T.W. Loh, R.B. Ladani, A. Orifici, E. Kandare, Ultra-tough and in-situ repairable carbon/epoxy composite with EMAA, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 143 (2021) 106206. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106206>.
- [53] T.W. Loh, R.B. Ladani, A. Ravindran, R. Das, E. Kandare, A.P. Mouritz, Z-Pinned composites with combined delamination toughness and delamination Self-Repair properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 149 (2021) 106566. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106566>.
- [54] R.J. Varley, G.P. Parn, Thermally activated healing in a mendable resin using a non woven EMAA fabric, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.12.007>.
- [55] K. Pingkarawat, C.H. Wang, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Self-healing of delamination fatigue cracks in carbon fibre – epoxy laminate using mendable thermoplastic, (2012) 4449–4456. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6303-8>.
- [56] L. Shanmugam, M. Naebe, J. Kim, R.J. Varley, J. Yang, Recovery of Mode I self-healing interlaminar fracture toughness of fiber metal laminate by modified double cantilever beam test, *Compos. Commun.* 16 (2019) 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.08.009>.
- [57] R.B. Ladani, K. Pingkarawat, A.T.T. Nguyen, C.H. Wang, A.P. Mouritz, Delamination toughening and healing performance of woven composites with hybrid z- fiber reinforcement, *Compos. Part A.* 110 (2018) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.028>.
- [58] K. Nagayama, J. Kapur, B.A. Morris, Influence of two-phase behavior of ethylene ionomers on diffusion of water, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.48929>.

5 CONCLUSÕES

O mecanismo de autorreparo via *'pressure delivey'* para resinas epóxi com partículas de poli(etileno-có-ácido-metacrílico) (EMAA) incorporadas foi estudado. Espera-se que as bolhas formadas empurrem o termoplástico fundido para a região danificada e unam as superfícies de fratura após o resfriamento. Temperatura, tempo e tamanho de partícula foram as variáveis consideradas. O processo de formação e colapso de bolhas foi estudado em substratos de vidro e epóxi, considerando tamanhos de partícula de EMMA maiores que 355 μm e entre 125 μm e 355 μm e temperaturas de reparo de 130 °C, 155 °C e 180 °C, portanto acima do ponto de fusão do EMMA e abaixo do início do ponto de degradação do EMMA e do epóxi. No substrato de vidro, foi demonstrado o conceito de formação seguida de colapso das bolhas.

O tamanho de partícula na faixa de 125 μm a 355 μm na temperatura de 180 °C mostrou pouca diferença na taxa de crescimento em comparação com temperaturas mais baixas com dinâmica semelhante. A análise de tamanho de partícula maiores que 355 μm no EMMA no substrato de epóxi demonstrou que há pontos de máxima formação de bolhas em todas as temperaturas estudadas devido ao consumo de grupos funcionais do EMMA reagindo com a resina epóxi nestes tempos para atingir este número máximo de bolhas.

Por outro lado, não ocorreu o mesmo no substrato EMMA / epóxi com tamanho de partícula na faixa de 125 μm a 355 μm . Com partículas menores, a maior área de interface entre as partículas de EMMA e a resina epóxi leva a um atraso no processo de cura. Como resultado, há mais grupos disponíveis para reagir após o processo de cicatrização. Isso indica que não houve tempo suficiente para observar o tempo de formação máxima das bolhas. Mais grupos funcionais disponíveis da EMMA para reagir com grupos funcionais de epóxi hidroxila e amina devem melhorar o mecanismo de autorreparo. Assim, melhores resultados nos mecanismos de autorreparo aplicados aos compósitos poliméricos podem ser esperados com partículas menores.

A possibilidade de obtenção de ciclos de autorreparo sem bolhas ao final do processo é viável. No entanto, é necessário tempo suficiente para que os grupos funcionais reativos disponíveis sejam consumidos no processo. O tempo do processo de autorreparo para evitar bolhas no final do mecanismo precisa ser suficiente para consumir os grupos funcionais reativos disponíveis. Portanto, um tempo acima dos tempos utilizados neste artigo é necessário para observar o tempo de formação máxima das bolhas em particulados com tamanhos na faixa de 125 μm a 355 μm . Devido ao potencial de adesão entre o EMMA e a resina epóxi em grãos na

faixa de 125 μm a 355 μm , a temperatura de 130 $^{\circ}\text{C}$ parece insuficiente para uma melhor eficiência de autorreparo, sendo preferíveis temperaturas de 155 $^{\circ}\text{C}$ a 180 $^{\circ}\text{C}$.

REFERÊNCIAS

- [1] L.E. Asp, S. Nilsson, S. Singh, An experimental investigation of the influence of delamination growth on the residual strength of impacted laminates, *Compos. - Part A Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 1229–1235. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00075-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00075-6).
- [2] K.K. Chawla, *Composite materials: Science and engineering*, third edition, Second Edi, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3>.
- [3] G. Marinucci, *Desenvolvimento, fabricação e análise de falha e fratura de cilindros de fibra de carbono colapsados por pressão interna*, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2001.
- [4] *Propelling the Future of Flight with Hexcel Composites*, (2019).
- [5] C. Fualdes, Experience and lessons learned of a Composite Aircraft, in: *Icas, ICAS*, Daejeon, 2016: p. 30. https://www.icas.org/media/pdf/ICAS_Congress_General_Lectures/2016/2016_Composite_Aircraft_Fualdes.pdf.
- [6] I.L. Hia, V. Vahedi, P. Pasbakhsh, Self-Healing Polymer Composites : Prospects , Challenges , and Applications, *Polym. Rev.* 56 (2016) 225–261. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1106555>.
- [7] M. Eaton, M. May, C. Featherston, K. Holford, S. Hallet, R. Pullin, Characterisation of damage in composite structures using acoustic emission, *J. Phys. Conf. Ser.* 305 (2011) 10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/305/1/012086>.
- [8] J. Moutier, M. Fois, C. Picard, Characterization of carbon/epoxy materials for structural repair of carbon/BMI structures, *Compos. Part B Eng.* 40 (2009) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.09.003>.
- [9] D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, Self-healing polymeric materials: A review of recent developments, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 479–522. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001>.
- [10] K. Pingkarawat, C.D. Olio, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Poly (ethylene- co -methacrylic acid) (EMAA) as an efficient healing agent for high performance epoxy networks using diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), *Polymer (Guildf)*. 92 (2016) 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.054>.
- [11] S.M. Makenan, M.S. Mohd, Effect of using miscible and immiscible healing agent on solid state self-healing system, *AIP Conf. Proc.* 1614 (2014) 288–294.

- <https://doi.org/10.1063/1.4895210>.
- [12] S.J. Kalista, T.C. Ward, Z. Oyetunji, Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture, *Mech. Adv. Mater. Struct.* 14 (2007) 391–397. <https://doi.org/10.1080/15376490701298819>.
- [13] K. Pingkarawat, C.H. Wang, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Self-healing of delamination cracks in mendable epoxy matrix laminates using poly[ethylene-co-(methacrylic acid)] thermoplastic, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1301–1307. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.010>.
- [14] C. Dell’Olio, Q. Yuan, R.J. Varley, Epoxy/Poly(ethylene-co-methacrylic acid) blends as thermally activated healing agents in an epoxy/amine network, *Macromol. Mater. Eng.* 300 (2015) 70–79. <https://doi.org/10.1002/mame.201400126>.
- [15] S. Meure, D.Y. Wu, S.A. Furman, FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin, *Vib. Spectrosc.* 52 (2010) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.09.005>.
- [16] S.J. Kalista, T.C. Ward, Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers, *J. R. Soc. Interface.* 4 (2007) 405–411. <https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0169>.
- [17] R.J. Varley, F. Charve, EMAA as a healing agent for mendable high temperature epoxy amine thermosets, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1073–1080. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.01.018>.
- [18] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1st ed., 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9>.
- [19] F. Neto, L. Pardini, *Compósitos Estruturais*, 2nd ed., 2019.
- [20] W.R. Ashcroft, Curing agents for epoxy resins, *Chem. Technol. Epoxy Resins.* (1993) 37–71. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_2.
- [21] C.S. Lengsfeld, R.A. Shoureshi, United States Patent Application Publication - Lamivudine Synthesis, 14/432,870, 2008. <https://doi.org/US 2010/0311130 A1>.
- [22] Y. Wang, D.T. Pham, C. Ji, Self-healing composites: A review, *Cogent Eng.* 2 (2015). <https://doi.org/10.1080/23311916.2015.1075686>.
- [23] C.E. Diesendruck, N.R. Sottos, J.S. Moore, S.R. White, Biomimetic Self-Healing, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 10428–10447. <https://doi.org/10.1002/anie.201500484>.
- [24] A. Cohades, C. Branfoot, S. Rae, I. Bond, V. Michaud, Progress in Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites, *Adv. Mater. Interfaces.* 5 (2018) 1–20.

- <https://doi.org/10.1002/admi.201800177>.
- [25] B.M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. Van Der Zwaag, U.S. Schubert, *Self-Healing Materials*, (2010) 5424–5430.
- [26] S.A. Hayes, F.R. Jones, K. Marshiya, W. Zhang, A self-healing thermosetting composite material, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1116–1120. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.008>.
- [27] C.H. Wang, K. Sidhu, T. Yang, J. Zhang, R. Shanks, *Composites : Part A Interlayer self-healing and toughening of carbon fibre / epoxy composites using copolymer films*, *Compos. Part A.* 43 (2012) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.020>.
- [28] S.M.F. Salehuddin, M.H. Hawaji, A.S.M.B. Khan, S.H.C. Man, W.K.W. Ali, N. Baharulrazi, A review of recent developments: Self-healing approaches for polymeric materials, *Chem. Eng. Trans.* 72 (2019) 433–438. <https://doi.org/10.3303/CET1972073>.
- [29] B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, *Self-Healing Polymers and Composites*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 179–211. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532>.
- [30] S. van der Zwaag, *Self-Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, 2007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/ci.2008.30.6.20>.
- [31] M.M. Caruso, D.A. Delafuente, V. Ho, N.R. Sottos, J.S. Moore, S.R. White, Solvent-promoted self-healing epoxy materials, *Macromolecules.* 40 (2007) 8830–8832. <https://doi.org/10.1021/ma701992z>.
- [32] S. Billiet, X.K.D. Hillewaere, R.F.A. Teixeira, F.E. Du Prez, Chemistry of crosslinking processes for self-healing polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 290–309. <https://doi.org/10.1002/marc.201200689>.
- [33] E.B. Murphy, F. Wudl, The world of smart healable materials, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 223–251. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.10.006>.
- [34] C.C. Corten, M.W. Urban, F. Shelby, Repairing polymers using an oscillating magnetic field, *Adv. Mater.* 21 (2009) 5011–5015. <https://doi.org/10.1002/adma.200901940>.
- [35] S.J. Pastine, D. Okawa, A. Zettl, J.M.J. Fréchet, Chemicals on demand with phototriggerable microcapsules, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13586–13587. <https://doi.org/10.1021/ja905378v>.
- [36] D. Iacono, A. Martone, A. Martone, E. Amendola, Diels-Alder Chemistry to Develop Self-Healing Epoxy Resins Resins and and Composites Composites Thereof Thereof, *Paint Coatings Ind.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.81360>.

- [37] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, A thermally re-mendable cross-linked polymeric material, *Science* (80-.). 295 (2002) 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- [38] J.S. Park, K. Takahashi, Z. Guo, Y. Wang, E. Bolanos, C. Hamann-Schaffner, E. Murphy, F. Wudl, H.T. Hahn, Towards development of a self-healing composite using a mendable polymer and resistive heating, *J. Compos. Mater.* 42 (2008) 2869–2881. <https://doi.org/10.1177/0021998308097280>.
- [39] S.M. Bleay, C.B. Loader, V.J. Hawyres, L. Humberstone, P.T. Curtis, A smart repair system for polymer matrix composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 32 (2001) 1767–1776. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00020-3).
- [40] S. Meure, S. Furman, S. Khor, Poly[ethylene-co-(methacrylic acid)] healing agents for mendable carbon fiber laminates, *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010) 420–424. <https://doi.org/10.1002/mame.200900345>.
- [41] Sigma-Aldrich, Product Specification, (n.d.).
- [42] S. Deschanel, B.P. Greviskes, K. Bertoldi, S.S. Sarva, W. Chen, S.L. Samuels, R.E. Cohen, M.C. Boyce, Rate dependent finite deformation stress-strain behavior of an ethylene methacrylic acid copolymer and an ethylene methacrylic acid butyl acrylate copolymer, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.10.049>.
- [43] J. Li, R. Luo, C. Lin, Y. Bi, Q. Xiang, Oxidation resistance of a gradient self-healing coating for carbon/carbon composites, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 2471–2478. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.036>.
- [44] X. Luo, P.T. Mather, Shape Memory Assisted Self-Healing Coating, (2013) 152–156.
- [45] V. Sessini, A. Julio, L. Galisteo, A. Leonés, A. Ureña, L. Peponi, Sandwich-Type Composites Based on Smart Ionomeric Polymer and Electrospun Microfibers, 6 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00301>.
- [46] B.L. Silva, C. Gomes de Moura Filho, J.D. Diniz Melo, A.P. Cysne Barbosa, The role of poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) on cure kinetics and thermomechanical properties of epoxy, *Polym. Bull.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03650-9>.
- [47] K. Pingkarawat, C.D. Olio, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Poly(ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) as an efficient healing agent for high performance epoxy networks using diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), *Polymer (Guildf)*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.054>.
- [48] A. Azevedo do Nascimento, F. Fernandez, F. S. da Silva, E. P.C. Ferreira, J.D. José, A.P.

- Cysne Barbosa, Addition of poly (ethylene-co-methacrylic acid) (EMAA) as self-healing agent to carbon-epoxy composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 137 (2020) 106016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106016>.
- [49] M. Mobaraki, M. Ghaffari, M. Mozafari, Self-healing polymers for composite structural applications, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817354-1.00003-x>.
- [50] I.L. Hia, V. Vahedi, P. Pasbakhsh, Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications, *Polym. Rev.* 56 (2016) 225–261. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1106555>.
- [51] S. Meure, R.J. Varley, D.Y. Wu, S. Mayo, K. Nairn, S. Furman, Confirmation of the healing mechanism in a mendable EMAA-epoxy resin, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 524–531. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.021>.
- [52] T.W. Loh, R.B. Ladani, A. Orifici, E. Kandare, Ultra-tough and in-situ repairable carbon/epoxy composite with EMAA, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 143 (2021) 106206. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106206>.
- [53] T.W. Loh, R.B. Ladani, A. Ravindran, R. Das, E. Kandare, A.P. Mouritz, Z-Pinned composites with combined delamination toughness and delamination Self-Repair properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 149 (2021) 106566. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106566>.
- [54] R.J. Varley, G.P. Parn, Thermally activated healing in a mendable resin using a non woven EMAA fabric, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.12.007>.
- [55] K. Pingkarawat, C.H. Wang, R.J. Varley, A.P. Mouritz, Self-healing of delamination fatigue cracks in carbon fibre – epoxy laminate using mendable thermoplastic, (2012) 4449–4456. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6303-8>.
- [56] L. Shanmugam, M. Naebe, J. Kim, R.J. Varley, J. Yang, Recovery of Mode I self-healing interlaminar fracture toughness of fiber metal laminate by modified double cantilever beam test, *Compos. Commun.* 16 (2019) 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.08.009>.
- [57] R.B. Ladani, K. Pingkarawat, A.T.T. Nguyen, C.H. Wang, A.P. Mouritz, Delamination toughening and healing performance of woven composites with hybrid z- fiber reinforcement, *Compos. Part A.* 110 (2018) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.028>.
- [58] K. Nagayama, J. Kapur, B.A. Morris, Influence of two-phase behavior of ethylene ionomers on diffusion of water, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 1–9.

<https://doi.org/10.1002/app.48929>.